



Synthèse de polymères aromatiques pour la conception de membranes conductrices ioniques

Ludovic Leray

► To cite this version:

Ludovic Leray. Synthèse de polymères aromatiques pour la conception de membranes conductrices ioniques. Autre. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENI086 . tel-00875184

HAL Id: tel-00875184

<https://theses.hal.science/tel-00875184>

Submitted on 21 Oct 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux mécaniques énergétiques
environnement procédés production**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Et de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE

Spécialité : **Matériaux**

Présentée par

«**Ludovic Leray** »

Thèse dirigée par « **Dominique Picq** » et
Codirigée par « **Régis Mercier** »

préparée au sein du Laboratoire d'Electrochimie et de
Physicochimie des Matériaux et des Interfaces
dans l'**École Doctorale** « Ingénierie, Matériaux Mécanique
Energétique Environnement Procédés Production »

SYNTHESE DE POLYMERES AROMATIQUES POUR LA CONCEPTION DE MEMBRANES CONDUCTRICES IONIQUES

Thèse soutenue publiquement le **29 novembre 2012**,
devant le jury composé de :

Mme Odile Fichet

Professeur, Université Cergy-Pontoise de Cergy, Rapporteur

M pierrick buvat

Chargé de recherche, CEA, Rapporteur

M jean Claude lepretre

Professeur, Université de Grenoble, Président

M Gérard Seytre

Docteur, Université de Lyon 1, Examineur

M Dominique Picq

Docteur, université de Savoie, Directeur de thèse

M Régis mercier

Docteur, Université de Lyon 1, Co-encadrant



GLOSSAIRE

Abréviation	Nom complet
DMAPDHB(DHB)	2-(4-N,Ndiméthylamino)phényl-1,4-dihydroxybenzene
DMABDHB	2-(4-(diméthylamino)benzyl)-1,4-dihydroxybenzene
BDHB	2 benzyl-1,4 dihydroxybenzene
BPDMAP3F(BP3F)	1,1-bis(4-hydroxyphényl)-1-(4-N,N-diméthylamino)phényl-2,2,2-trifluoroéthane
DMAP3FMC	4-N,N diméthylaminophényl-trifluorométhyl cétone
DFDPS	4,4'-difluorodiphénylsulfone
BPA	Bisphénol A
PS	Polysulfone
BH4DMAM2P	Bis-4-hydroxy-3,5-bis(diméthylamino)méthylphényl-2,2-propane
BH2DMAM2P	Bis-4-hydroxy-3-((N,N-diméthylamino)méthyl)phényl-2,2-propane
BHMDMAM2P	Bis-4-hydroxy-3-méthyl-5-(N,N-diméthylamino)méthylphényl-2,2-propane
MDMAMP	4-méthoxy(2,6-bis(N,Ndiméthylamino)méthyl)phénol
10FBP	Décafluorobiphényle
CH ₃ I	Iodométhane
CES	Chromatographie d'exclusion stérique
Tg	Transition vitreuse
ATG	Analyse thermogravimétrique
DSC	Analyse calorimétrique différentielle
TMA	Analyse thermomécanique
CEI	Capacité d'échange ionique
IR	Infra-rouge
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
Mn	Masse moyenne en nombre
Ip	Indice de polydispersité
DMAc	N,N-diméthylacétamide
NMP	N-méthylpyrrolidinone
DMSO	Diméthylsulfoxyde
THF	Tétrahydrofurane
DMF	Diméthylformamide

INTRODUCTION GENERALE.....9

CHAPITRE 1

I INTRODUCTION.....12

II LES DIFFERENTS TYPES DE PILES.....13

III PILE A MEMBRANE ELECTROLYTE POLYMERE

(PEMFC).....14

III-1 Principe 14

III-2 Avantages de cette pile 14

IV COMPOSANTS DE LA PILE A COMBUSTIBLE15

IV-1 Les électrodes volumiques..... 15

IV-2 Les plaques bipolaires..... 15

IV-3 La membrane électrolyte polymère 15

V MEMBRANES POLYMERE POUR PILE A COMBUSTIBLE

.....16

V-1 Les membranes à base de polymères perfluorés sulfonés..... 16

V-2 Les membranes hydrocarbonées sulfonées 17

V-3 Les membranes polymères éther aromatiques sulfonés 17

V-3-1 les poly (aryle éthers cétones) sulfonés 17

V-3-2 les polysulfones sulfonés 19

V-4 Les membranes à base de polymères hétérocycliques sulfonés 20

V-4-1 les polyimides sulfonés..... 20

V-4-2 les polybenzimidazoles sulfonés..... 22

V-4-3 les polybenzimidazoles dopés à l'acide phosphorique 23

VI LES PILES ALCALINES24

VII PILE A COMBUSTIBLE ALCALINE A CŒUR SOLIDE

(SAFC)24

VIII LES ELECTROLYTES SOLIDES CONDUCTEURS

ANIONIQUES.....26

VIII-1 Les polystyrènes porteurs de fonctions ammonium..... 26

VIII-2 Les polyépychlorhydrines porteurs de fonctions ammonium 27

VIII-3 Les polymères aromatiques hétérocycliques..... 28

VIII-3-1 Les PBI 28

VIII-3-2 Les polyimides porteurs de fonctions ammonium..... 28

VIII-4 les Poly allylimidazolium-co métacrylate de méthyle 29

VIII-5 Les chitosans porteurs de fonctions ammonium 30

VIII-6 Les polymères éthers aromatiques 32

VIII-6-1 Les polysulfones porteurs de fonctions ammonium 32

VIII-6-2 Les poly(phthalazinone ether sulfone ketone) (PPESK) 38

VIII-6-3 Le PPO porteurs de fonctions ammonium..... 39

VIII-7 Les polyéthylène glycols..... 40

IX CONCLUSION.....42

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES44

CHAPITRE 2

I INTRODUCTION.....51

II SYNTHÈSE DES MONOMÈRES COMPORTANT UNE FONCTION AMINE TERTIAIRE52

II-1 Synthèse et caractérisation du 2-(4-N,Ndiméthylamino)phényle 1-4 di hydroxy Benzene (DMPDHB)	52
II-2 Synthèse et caractérisation du 2-(4-(diméthylamino)benzyl)1-4 dihydroxy benzene (DMABDHB).....	55
II-3 Synthèse et caractérisation du 2-benzyl 1-4 dihydroxy benzene (BDHB).....	56
II-3-1 Réaction modèle entre le 2-benzylbenzene-1,4-diol et la fluorobenzophénone	58
II-4 Synthèse et caractérisation du 1,1-bis (4-hydroxyphenyl)-1-(4-N,N-diméthylamino)phenyl-2,2,2-trifluoroethane (BPDMP3F).....	60
Pour réaliser la synthèse de ce bisphénol, une voie de synthèse en deux étapes a été adoptée.	60
II-4-1 Synthèse du 4 N,N diméthylaminophényl-trifluorométhyl cétone (DMP3FMC)	60
II-4-2 Synthèse du composé BPDMP3F	63

III SYNTHÈSE DE POLYSULFONES PORTEURS DE FONCTIONS AMINE TERTIAIRE65

III-1 Synthèse de polysulfones à partir de DFDPS/BPA/DMPDHB	65
III-2 Synthèse de polysulfones à partir de DCIDPS/BPA/BPDMP3F	66
III-3 Caractérisation des polysulfones PS-BPA / DHB et PS- BPA / BP3F.....	67
III-3-1 Caractérisation structurale des polymères par RMN	67
III-3-2 Détermination du taux d'incorporation des fonctions diméthylamine	68
III-3-3 Détermination des masses molaires des polymères.....	69
III-4 Caractérisation thermique des polymères	70
III-4-1 Analyse thermogravimétrique des polymères	71
III-4-2 Analyse calorimétrique différentiel des polymères	72

IV SYNTHÈSE DE POLYSULFONES PORTEURS DE FONCTIONS AMMONIUM.....73

IV-1 Caractérisation thermique des polysulfones porteurs de fonctions ammonium	75
--	----

V CONCLUSION81

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES82

CHAPITRE 3

I INTRODUCTION.....84

II SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES MONOMÈRES COMPORTANT LA FONCTION DIMÉTHYLAMINOMÉTHANE85

II-1 Synthèse et caractérisation du Bis 4-hydroxy-3,5- ((N,N-diméthylamino)méthyle) phényl 2,2- propane (BH4DMAM2P)	86
II-2 Synthèse et caractérisation du Bis 4-hydroxy-3-((N,N-diméthylamino)méthyle)phényl 2,2-propane (BH2DMAM2P)	88
II-3 Synthèse et caractérisation du Bis 4-hydroxy- 3-méthyl 5-((N,N-diméthylamino)méthyl)phényl 2,2-propane (BHMDMAM2P).....	89
II-4 Synthèse et caractérisation du 4 méthoxy 2,6- ((N,N-diméthylamino)méthyl) phénol (MDMAMP).....	91
III SYNTHESE DE POLYSULFONES A MOTIFS LATERAUX N,NDIMETHYLAMINOMETHYLE	93
III-1 Réaction modèle entre le MDMAMP et le DFDPS	93
III-2 Synthèse de polysulfones à partir du BH4DMAM2P	95
III-3 Synthèse de polysulfones à partir du BHMDMAM2P	97
III-4 Caractérisation structurale des polysulfones PS-BPA /BHMDMAM2P et PS-BPA / BH4DMAM2P	98
IV CARACTERISATION THERMIQUE DES POLYMERES	101
IV-1 Analyse thermogravimétrique	101
IV-2 Analyse calorimétrique différentiel des polymères	104
V SYNTHESE DE POLYSULFONES PORTEURS DE FONCTIONS AMMONIUM.....	105
VI PREPARATION DES MEMBRANES.....	111
VII ETUDE DU GONFLEMENT DES MEMBRANES.....	111
VIII MESURE DE LA CONDUCTIVITE ANIONIQUE.....	112
IX CONCLUSION.....	115
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	116

CHAPITRE 4

I INTRODUCTION.....	118
II SYNTHESE DE POLYARYLENE ETHERS FLUORES PORTEURS DE FONCTIONS AMINES TERTIAIRES.....	119
II-1 Synthèse des polymères à partir des monomères 10FBP/BPA/ BHMDMAM2P.....	119
II-2 Caractérisation des polymères.....	121
III CARACTERISATION DES POLYMERES	123
III-1 Analyse thermique des polymères par ATG	123
III-2 Analyse calorimétrique différentiel	123
IV SYNTHESE DE POLYARYLENE ETHERS FLUORES PORTEURS DE FONCTIONS AMMONIUM	124
V PREPARATION DE MEMBRANES.....	126
VI ETUDE DU GONFLEMENT DANS L'EAU.....	126
VII MESURE DE LA CONDUCTIVITE ANIONIQUE	127
VIII SOLUBILITE DES POLYMERES.....	128

IX CONCLUSION.....	129
REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE	130

CHAPITRE 5

I INTRODUCTION.....	- 132 -
II SYNTHÈSE DE POLYSULFONES PORTEURS DE FONCTIONS AMINE TERTIAIRE	- 133 -
II-1 Synthèse de polysulfones à partir des monomères DCIDPS/4,4'BP/BPDMAP3F-	133 -
II-2 Caractérisation structurale des polysulfones PS-4,4'BP/BP3F	134 -
II-2-1 Caractérisation structurale des polymères par RMN	134 -
II-3 Détermination des masses molaires des polysulfones.....	137 -
III ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DES POLYSULFONES	- 138 -
III-1 Analyse thermogravimétrique des polysulfones	138 -
III-2 Analyse calorimétrique différentielle des polysulfones.....	139 -
IV PREPARATION DES MEMBRANES	- 140 -
V DOPAGE DE LA MEMBRANE.....	- 140 -
VI CONDUCTIVITE IONIQUE DES POLYSULFONES DOPES	- 142 -
VII CONCLUSION	- 145 -
CONCLUSION GENERALE.....	- 146 -

CHAPITRE 6

PARTIE EXPERIMENTALE.....	149
I SYNTHÈSE DES MONOMERES COMPORTANT UNE FONCTION AMINE TERTIAIRE	149
I-1 Synthèse et caractérisation du 2-(4-N,Ndiméthylamino)phényl 1-4 di hydroxy Benzene (DMPDHB)	149
I-2 Synthèse et caractérisation du 2-(4-(diméthylamino)benzyl)1-4 dihydroxy benzene (DMABDHB).....	150
I-3 Réaction et caractérisation du 2-benzyl 1-4 dihydroxy benzene (BDHB)	151
II-3-1 Réaction modèle entre le BDHB et la fluorobenzophénone	151
I-4 Synthèse et caractérisation du 1,1-bis(4-hydroxyphényl)-1-(4-N,N-diméthylamino)phényl-2,2,2-trifluoroethane (BPDMAP3F).....	152
I-4-1 Synthèse et caractérisation du 4 N,N diméthylaminophényl- trifluorométhyl cétone DMAP3FMC	152
I-4-2 Synthèse et caractérisation du composé BPDMAP3F	153
II-1 SYNTHÈSE DES POLYSULFONES A PARTIR DE DFDPS/BPA/DMPDHB	154

<u>II-2 SYNTHÈSE DE POLYSULFONES A PARTIR DE DCLDPS/BPA/BPDMAP3F</u>	<u>155</u>
<u>III SYNTHÈSE DE POLYSULFONES PORTEURS DE FONCTIONS AMMONIUM.....</u>	<u>156</u>
I-1 Synthèse du Bis 4-hydroxy-3,5- ((N,N-diméthylamino)méthyle) phényl 2,2- propane (BH4DMAM2P).....	156
I-2 Synthèse Bis 4-hydroxy-3-((N,N-diméthylamino)méthyle)phényl 2,2-propane (BH2DMAM2P).....	157
I -3 Synthèse du Bis 4 hydroxy 3_méthyl 5-((N,N-diméthylamino)méthyl)phényl 2,2- propane (BHMDMAM2P)	158
II-1 Synthèse et caractérisation du 4 méthoxy 2,6- ((N,N-diméthylamino)méthyl) phénol (MDMAMP).....	158
II-2 Réaction modèle entre le 4 méthoxy 2,6- ((N,N-diméthylamino)méthyl) phénol (MDMAMP) et la difluorodiphénylsulfone	159
<u>III POLYMERISATION AVEC LE CARBONATE DE CESIUM</u>	<u>160</u>
III-1 Synthèse de polysulfones à partir de DFDPS /BPA/ BH4DMAM2P.....	160
<u>IV QUATERNISATION DU POLYMERE AVEC LE IODOMETHANE</u>	<u>162</u>
<u>V POLYMERISATION DU POLYMERE AVEC LE DECAFLUOROBIPHENYLE</u>	<u>162</u>
<u>VI PREPARATION DES MEMBRANES</u>	<u>163</u>
<u>VII ECHANGE DE L'IODE PAR OH⁻</u>	<u>164</u>
<u>XIII TEST DE GONFLEMENT</u>	<u>164</u>
<u>IX APPAREILLAGE UTILISE.....</u>	<u>165</u>
IX-1 Résonance magnétique nucléaire.....	165
IX-2 Chromatographie d'exclusion stérique	165
IX-3 Analyse Thermogravimétrique	165
IX-4 Analyse calorimétrique à balayage différentiel	165
IX-5Analyse thermomécanique.....	166
IX-6 Chromatographie phase vapeur couplée avec un Spectromètre de Masse	166

Résumé

Le travail reporté dans ce manuscrit concerne l'élaboration de matériaux conducteurs protoniques et anioniques destinés à une application en tant que membrane ou liants d'électrodes. Tout d'abord, la première approche consiste en la formation de polymères pour la conception de membranes anioniques. Pour cela, 2 types de fonctions amine tertiaire ont été greffés le long de la chaîne des polysulfones, puis transformés en ammonium pour leur donner un caractère conducteur anionique. Les fonctions greffées sont de types diméthylamino et N,N diméthylaminométhyle. Différentes séries de polysulfones ont été élaborées en faisant varier le taux de fonctions amine greffées. Pour les polysulfones comportant les fonctions diméthylamino, les résultats montrent que la stabilité thermique des fonctions ammonium est trop faible pour les utiliser pour la conception de membranes conductrices anioniques. Pour le deuxième type de fonctions amine, des membranes ayant une conductivité maximum de 40 mS.cm⁻¹ pour un taux d'humidité de 95% et une température de 100°C ont été obtenus. Par ailleurs, pour la conception de liants d'électrodes, la synthèse de polyarylènes éthers fluorés conducteurs anioniques a été effectuée. Là encore, une série de polymères a été réalisée en faisant varier le taux de fonctions amine introduit. Les masses molaires ont été contrôlées pour permettre aux polymères d'être suffisamment solubles pour la mise en solution. Les valeurs de conductivités sont de l'ordre de 35 mS.cm⁻¹. Enfin, pour la conception de membrane protonique, les polymères synthétisés précédemment avec les fonctions diméthylamino ont été utilisés. Ces polymères ont été par la suite dopés à l'aide d'acide phosphorique et la conductivité des membranes obtenues a été testée en condition anhydre. Les résultats obtenus pour ce genre de matériaux est de 160 mS.cm⁻¹ pour un taux de dopage de 50%. En revanche, pour des forts taux de dopage, la conductivité obtenue était plus forte (260 mS.cm⁻¹) mais les membranes perdaient de leurs propriétés mécaniques alors que pour de faibles taux de dopage (environ 18%), les conductivités obtenues étaient faibles.

Abstract

The work reported in this thesis is the development of proton and anion conducting materials for applications such as membrane or binders electrodes. The first approach is the formation of polymers for the anionic membranes design. To perform it, two types of tertiary amine functions have been grafted along the polysulfones chain, then converted to ammonium rendering data anionic conductive. The grafted functions types are dimethylamino and N, N dimethylaminomethyl. Different series of polysulfones were prepared by varying the rate of amine functions grafted. For polysulfones with dimethylamino functions, the results show that the thermal stability of ammonium functions is too low to be used in anion conductive membranes design.

In the second type of amine, membranes having a maximum conductivity of 40 mS.cm⁻¹ to a moisture content of 95% and a temperature of 100 °C have been obtained. In addition, for the electrodes binders design, the synthesis of fluorinated ethers polyarylenes anionic conductors has been completed. Then, a series of polymers was carried out by varying the rate of amine introduced. The molar masses were controlled to allow polymers to be sufficiently soluble for the dissolution. Conductivity values are around 35 mS.cm⁻¹. Finally, the design of membrane proton polymers synthesized with previously dimethylamino functions has been chosen. These polymers were subsequently doped with phosphoric acid and the conductivity of the resulting membranes has been tested in anhydrous condition. The results obtained for this kind of material is 160 mS.cm⁻¹ for a doping level of 50%. However, for high doping level, conductivity obtained was higher (260 mS.cm⁻¹) but the membranes lost their mechanical properties, while for low doping levels (about 18%), the conductivities obtained were low.

Introduction Générale

Depuis quelques années, le réchauffement climatique est, dans de nombreux pays industrialisés, au centre de tous les débats des politiques économique et industrielle. Un des facteurs majeurs de ce problème est l'émission de CO_2 . Les rejets de ce gaz qui proviennent en grande partie de l'activité industrielle et des véhicules à moteur thermique, ne cessent de croître avec l'augmentation de la population à l'échelle mondiale et avec les besoins croissant des pays émergents comme la Chine et l'Inde. Pour remédier à ce problème, plusieurs solutions sont envisagées comme la capture et le stockage du CO_2 émis par les industries. Celles qui consistent à réduire cette production de CO_2 en utilisant des énergies non fossiles qui, à termes, seront épuisées, sont également étudiées comme l'énergie photovoltaïque, l'énergie éolienne, la géothermie. S'agissant des piles à combustibles, d'importantes recherches sont menées à travers le monde pour proposer des solutions répondant aux besoins énergétiques qui concernent l'habitat, l'informatique la téléphonie mobile mais surtout le véhicule électrique. L'intérêt porté à cette source d'énergie pour le véhicule électrique peut s'expliquer par la possibilité de conjuguer puissance énergétique et grande autonomie. Parmi les différents types de piles à combustible connus, les Piles à membranes échangeuse de protons (PEMFC) sont les plus adaptées pour l'application automobile. Depuis les premières utilisations dans les années 60 des PEMFC comme sources d'énergie d'appoint des véhicules spatiaux de la NASA, de nombreux et importants progrès ont été réalisés pour améliorer leurs performances. Toutefois, celles-ci doivent encore évoluer vers une meilleure fiabilité et une plus grande durabilité pour être utilisées comme sources d'énergie principale du véhicule tout électrique. Ainsi de nombreux travaux de recherche sont menés pour tenter d'améliorer les différents composants des PEMFC comme les plaques bipolaires, les électrodes mais aussi la membrane polyélectrolyte.

Plus récemment, un intérêt a été porté sur les piles SAFC (Solid Alkaline Fuel Cell) qui présente la particularité de fonctionner avec des électrodes basées sur des métaux non nobles. Toutefois comme pour la PEMFC, la conception de membranes électrolytes performantes et résistantes aux conditions de fonctionnement de la pile est également un sérieux problème.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons cherché à élaborer des membranes conductrices soit anionique soit protonique en utilisant comme élément de base des polymères

Introduction

contenant dans leur structure des fonctions basiques de type amine. Ces travaux ont été réalisés dans le cadre du projet ANR BODIPAC dans lequel notre contribution était de proposer des nouvelles membranes conductrices anioniques ainsi qu'un liant d'électrode conducteur anionique.

Ce mémoire s'articule autour de 5 chapitres distincts. Le premier chapitre concerne une étude bibliographique qui présente le fonctionnement des piles à combustible PEMFC et SAFC ainsi que les différents principaux polymères conducteurs ioniques utilisés pour la conception de membranes. Les chapitres 2 et 3 relatent les travaux consacrés à la synthèse et à la caractérisation de polysulfones présentant le long des chaînes des fonctions amine tertiaire dont la transformation en motifs ammonium leur confère la propriété de conducteur anionique. Dans le chapitre 4 sont présentés les travaux relatifs à la synthèse et la caractérisation de polymères partiellement fluorés porteurs également de groupes ammonium susceptibles de satisfaire aux conditions d'utilisation comme liant organique d'électrodes. Enfin le dernier chapitre traite de la préparation de membranes conductrices protoniques par dopage de polysulfones porteurs de fonctions diméthylamine avec de l'acide phosphorique.

I INTRODUCTION.....	12
II LES DIFFERENTS TYPES DE PILES.....	13
III PILE A MEMBRANE ELECTROLYTE POLYMERE (PEMFC).....	14
III-1 Principe	14
III-2 Avantages de cette pile	14
IV COMPOSANTS DE LA PILE A COMBUSTIBLE.....	15
IV-1 Les électrodes volumiques.....	15
IV-2 Les plaques bipolaires.....	15
IV-3 La membrane électrolyte polymère	15
V MEMBRANES POLYMERE POUR PILE A COMBUSTIBLE.....	16
V-1 Les membranes à base de polymères perfluorés sulfonés.....	16
V-2 Les membranes hydrocarbonées sulfonées	17
V-3 Les membranes polymères éther aromatiques sulfonés	17
V-3-1 les poly (aryle éthers cétones) sulfonés	17
V-3-2 les polysulfones sulfonés	19
V-4 Les membranes à base de polymères hétérocycliques sulfonés	20
V-4-1 les polyimides sulfonés.....	20
V-4-2 les polybenzimidazoles sulfonés.....	22
V-4-3 les polybenzimidazoles dopés à l'acide phosphorique	23
VI LES PILES ALCALINES.....	24
VII PILE A COMBUSTIBLE ALCALINE A CŒUR SOLIDE (SAFC)	24
VIII LES ELECTROLYTES SOLIDES CONDUCTEURS ANIONIQUES.....	26
VIII-1 Les polystyrènes porteurs de fonctions ammoniums	26
VIII-2 Les polyépychlorhydrines porteurs de fonctions ammoniums	27
VIII-3 Les polymères aromatiques hétérocycliques.....	28
VIII-3-1 Les PBI	28
VIII-3-2 Les polyimides porteurs de fonctions ammoniums	28
VIII-4 les Poly allylimidazolium-co métacrylate de méthyle	29
VIII-5 Les chitosans porteurs de fonctions ammoniums.....	30
VIII-6 Les polymères éthers aromatiques	32
VIII-6-1 Les polysulfones porteurs de fonctions ammonium	32
VIII-6-2 Les poly(phthalazinone ether sulfone ketone) (PPESK)	38
VIII-6-3 Le PPO porteurs de fonctions ammoniums	39
VIII-7 Les polyéthylène glycols.....	40
IX CONCLUSION.....	42
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	44

I Introduction

Les travaux de Sir William Grove^[1] sont les premiers et ce dès 1839, à mettre en évidence qu'un courant électrique peut être produit à partir de la synthèse de l'eau en utilisant l'hydrogène et l'oxygène. Il faut néanmoins attendre les travaux de F.T. Bacon^[2] dans les années 30 pour que ce concept se concrétise par le développement des premières piles à combustible. On peut considérer que la concrétisation de ces recherches, c'est l'utilisation d'une pile à combustible par la NASA comme source d'énergie des engins spatiaux Gemini en 1963 et Apollo en 1968. Au cours des années 80, la découverte de nouveaux matériaux comme le Nafion va donner une nouvelle dimension à cette technologie qui va être perçue comme une source d'énergie renouvelable susceptible de suppléer les sources d'énergies fossiles. Plus récemment, les préoccupations environnementales manifestées par un nombre croissant de pays face au réchauffement climatique attribué à la production massive de CO₂ par l'industrie et l'automobile, ont renforcé l'intérêt de développer cette technologie pour fournir une énergie sans émission de CO₂. Ainsi de nombreux prototypes sont testés dans des applications qui concernent les véhicules électriques, l'habitat, les ordinateurs, voire les systèmes de communication nomade.

En fonction de la puissance recherchée, la pile à combustible est constituée d'un assemblage plus ou moins grand de mono cellules. Chaque cellule est constituée de deux compartiments séparés par un électrolyte. Il existe différentes piles à combustible qui se différencient par la nature de l'électrolyte utilisé mais aussi par le domaine de températures de fonctionnement. Parmi tous les électrolytes déjà identifiés, on peut considérer que les polymères ont un rôle majeur à jouer dans ce domaine.

II Les différents types de piles

En fonction de la température de fonctionnement, ces piles peuvent se classer en deux catégories. Ainsi, on distingue les piles à basses et hautes températures. Parmi les piles à basses températures, on trouve les piles alcalines (AFC), les piles à membrane échangeuse de protons (PEMFC), les piles à méthanol direct (DMFC) ou les piles à combustible alcaline à cœur solide (SAFC). Dans la catégorie des piles à hautes températures entre 600 et 1000°C, on trouve les piles à carbonates fondus (MCFC) et celles à oxyde solide (SOFC). Ces différentes piles sont regroupées dans le tableau 1.

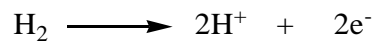
Tableau 1 : Différentes piles à combustibles

Type de pile	Description	Electrolyte	Température de fonctionnement
PEMFC	Pile à membrane électrolyte polymère	Membrane polymère	60 à 100°C
AFC	Pile à combustible alcaline	Solution d'hydroxyde de potassium	60 à 90°C
DMFC	Pile à combustible direct du méthanol	Membrane polymère	90 à 120°C
PAFC	Pile à combustible à acide phosphorique	Solution d'acide phosphorique	Environ 200°C
MCFC	Pile à combustible à carbonate fondu	Carbonate de métaux alcalins	Environ 650°C
SOFC	Pile à combustible à oxyde solide	Céramique	800 à 1000°C
SAFC	Pile à combustible alcaline à cœur solide	Membrane anionique	20 à 80°C

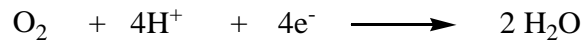
III Pile à membrane électrolyte polymère (PEMFC)

III-1 Principe

L'électrolyte de cette pile est un polymère conducteur ionique. Le combustible utilisé est l'hydrogène. La pile est constituée de deux électrodes volumiques séparées par une membrane échangeuse de protons. Deux réactions électrochimiques se produisent aux électrodes. A l'anode, l'hydrogène est oxydé pour donner des protons ainsi que des électrons selon la réaction suivante :



Les protons formés sont transférés de l'anode à la cathode grâce à la membrane. Les électrons sont eux transférés par un circuit électrique vers la cathode où ils participent à la réaction de réduction de l'oxygène pour former de l'eau comme le montre la réaction suivante :



La réaction globale conduit à la synthèse de l'eau et à la production d'un courant électrique :



III-2 Avantages de cette pile

La PEMFC est la pile la plus étudiée et la plus développée. Elle a pour caractéristique d'être non polluante, de fonctionner dans un domaine de températures modérées et d'avoir un bon rendement énergétique.

IV Composants de la pile à combustible

IV-1 Les électrodes volumiques

C'est l'endroit de la pile où se produisent les réactions d'oxydation et de réduction. Elles sont composées de deux couches : la couche de diffusion et une couche active. La couche active est constituée d'un catalyseur et d'un polyélectrolyte. Le catalyseur a pour but d'augmenter la cinétique de chaque réaction. Le polyélectrolyte contribue à l'adhérence de la membrane sur les électrodes mais surtout garantit le triple contact gaz/électrolyte/électrode.

IV-2 Les plaques bipolaires

Elles sont accolées aux électrodes et ont pour fonction la collecte et le transfert des électrons, la distribution des gaz et la gestion des flux d'eau. En conséquence, elles doivent posséder un niveau de conductivité électrique, une imperméabilité aux gaz et être inertes chimiquement afin de résister à un environnement plutôt agressif du cœur de pile. Les plaques les plus courantes sont celles fabriquées en graphite.

IV-3 La membrane électrolyte polymère

Si la membrane a pour but principal de transporter les protons, elle joue également le rôle d'élément séparateur entre les compartiments anodique et cathodique. Pour cela, elle doit être résistante chimiquement compte tenu d'un environnement réducteur à l'anode et oxydant à la cathode. En résumé, la membrane doit présenter les propriétés suivantes :

- Une bonne conductivité ionique
- De bonnes propriétés mécaniques
- Une stabilité thermique
- Une bonne inertie chimique
- Une faible perméabilité aux gaz
- Un gonflement limité à l'eau

V Membranes polymère pour pile à combustible

V-1 Les membranes à base de polymères perfluorés sulfonés

Les membranes conductrices protoniques sont dans leur très grande majorité fabriquées à partir d'un polymère sulfoné. Comme évoqué dans un paragraphe précédent, elles permettent le transport des protons de l'anode vers la cathode. Ce transport est rendu possible grâce aux fonctions acides sulfoniques greffées sur la chaîne polymère.

Compte tenu des performances obtenues, les polymères perfluorés à chaînes latérales perfluorées terminées par une fonction acide sulfonique ont très fortement contribué au développement des piles PEMFC. Les membranes les plus utilisées sont celles à base de Nafion^[3], commercialisées par la société Dupont de Nemours. La structure de base est un polytétrafluoroéthylène (PTFE) qui est inerte dans un environnement oxydant ou réducteur (Figure1).

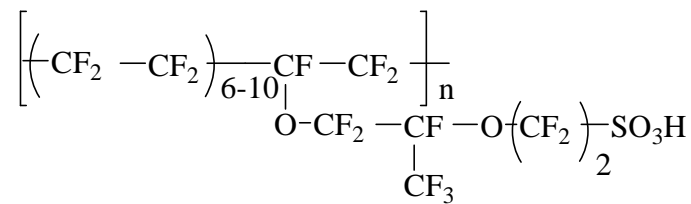


Figure 1 : Structure du Nafion

D'autres membranes à base de polymères perfluorés sont disponibles comme l'Aquivion développées par Solvay Solexis.

Elles possèdent, à l'état hydraté, une bonne conductivité ionique de l'ordre de 10^{-1} à 10^{-2} S/cm. Ces valeurs sont obtenues pour des températures comprises entre 20 et 80°C. Les performances en pile peuvent atteindre des valeurs de 700 mW/cm². En fonctionnement continu, ces membranes ont une durée de vie supérieure à 10 000 heures.

Malgré leurs bonnes propriétés, ces membranes présentent néanmoins des inconvénients :

- Une utilisation qui se limite aux faibles températures de fonctionnement (inférieures à 100°C)

- Le coût de production de ces membranes dû essentiellement à la synthèse compliquée du monomère perfluoré sulfoné.
- Recyclage des polymères fluorés difficile.

V-2 Les membranes hydrocarbonées sulfonées

Pour contourner tous ces problèmes liés à la chimie du fluor, des membranes faites à partir de polymères aromatiques ou hétérocycliques qui sont connus également pour leurs bonnes stabilités chimiques et thermiques, font l'objet de nombreux travaux. La conductivité ionique de ces polymères est également obtenue par greffage sur les chaînes de fonctions acide sulfonique. La sulfonation peut se faire par deux méthodes ; soit directement sur le polymère, soit par polymérisation de monomères comportant cette fonction dans leur structure.

V-3 Les membranes polymères éthers aromatiques sulfonés

V-3-1 les poly (aryl éthers cétones) sulfonés

Les poly (aryl éther cétones) sont des polymères dont la chaîne principale est composée de noyaux benzéniques reliés entre eux par des ponts soit éther, soit carbonyle. Ces polymères présentent en général de bonnes propriétés thermique, chimique et mécanique. Le polymère le plus connu de cette famille est le PEEK^{[4],[5]} qui est un polymère semi cristallin et dont la structure est représentée à la figure 3.

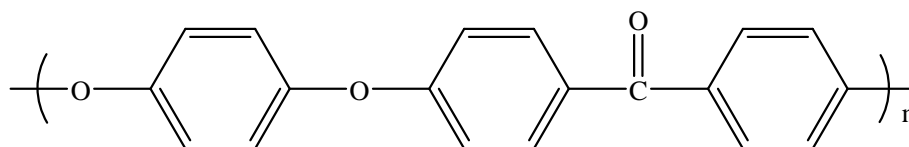


Figure 3 : structure chimique du PEEK

L'introduction de motifs acide sulfonique sur ce type de polymère, a été effectuée par post modification chimique. La sulfonation du PEEK a été notamment réalisée à l'aide de l'acide

sulfurique^[6]. Dans de telles conditions, le groupement SO_3H s'additionne uniquement sur le cycle aromatique placé entre les deux liaisons éthers.

La formule du PEEK sulfoné (sPEEK) est représentée figure 4.

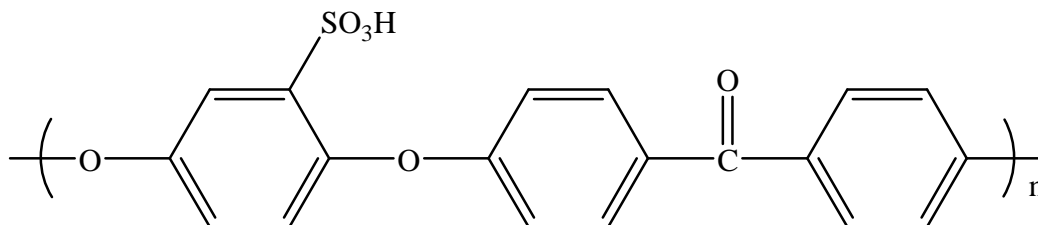


Figure 4 : structure chimique du sPEEK

Une alternative a été étudiée pour obtenir ces polymères sulfonés. Il s'agit d'utiliser un monomère porteur de la fonction acide sulfonique. Par rapport à la post modification, cette méthode permet de contrôler plus facilement le taux de sulfonation par modification du rapport molaire entre le monomère sulfoné et un co-monomère non sulfoné. Ainsi Wang et al^[7] ont été parmi les premiers à réaliser la synthèse d'un PEEK sulfoné à partir de la difluorobenzophénone disulfonée dont la structure est reportée figure 5. Par copolymérisation avec la difluorobenzophénone, Wang a effectué la synthèse d'une série de PEEK présentant un taux variable de fonctions acide sulfonique.

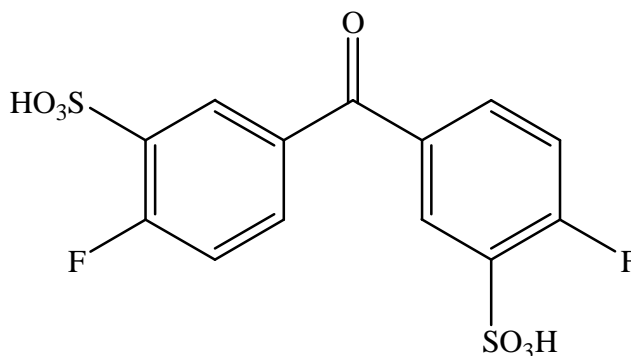


Figure 5 : Structure de la difluorobenzophénone disulfonée

V-3-2 les polysulfones sulfonés

Les polysulfones constituent également une famille de polymères aromatiques connus pour leurs stabilités chimique et thermique. Ils possèdent également une bonne résistance à l'oxydation et à l'hydrolyse. Plusieurs de ces polymères sont fabriqués industriellement comme l'Udel dont la structure chimique est représentée figure 6.

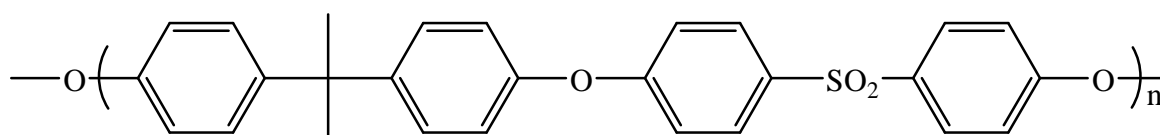


Figure 6 : Structure chimique de l'Udel

La sulfonation de ces polymères a fait l'objet de nombreuses études. Différentes conditions ont été envisagées. Par exemple, elle a été effectuée à l'aide d'un complexe trioxyde de soufre/triéthylphosphate (SO₃/TEP)^[8]. Dans ces conditions, le groupement acide sulfonique se fixe sur le noyau aromatique en ortho du pont éther (Figure 7). D'autres agents de sulfonation ont été utilisés comme l'acide sulfurique^[9], l'acide chlorosulfonique^[10], ou l'acide triméthylsilylchlorosulfonique^[11].

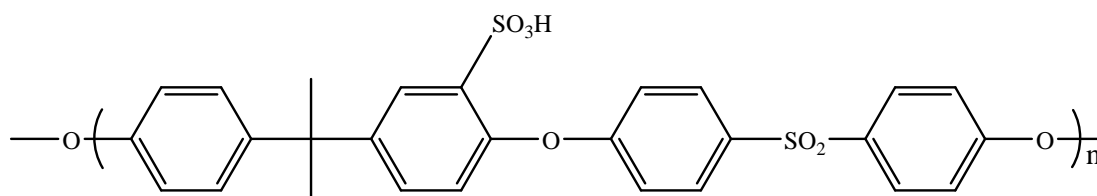


Figure 7 : Structure chimique de l'Udel sulfoné

Kerres^[12] a quant à lui, mis au point une réaction de sulfonation par métallation. Il s'agit de faire réagir du n-butyllithium en présence de chlorure de sulfuryle. Le groupement chlorosulfonyl ainsi greffé sur la chaîne polymère, est ensuite hydrolysé pour obtenir la forme acide sulfonique. Avec cette méthode, la fonction acide sulfonique est rapportée sur les noyaux aromatiques des motifs diphenyle sulfone (Figure 8).

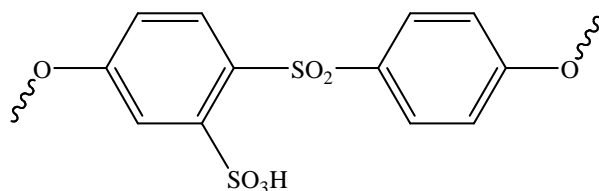


Figure 8 : Structure chimique du polysulfone sulfoné par métalation

Enfin la méthode qui consiste à introduire les fonctions acide sulfonique sur la chaîne du polymère par polymérisation d'au moins un monomère sulfoné a également été utilisée. Ainsi Ueda et al^[13]. et McGrath et al^[14]. ont synthétisé des polysulfones sulfonées à partir du monomère dichlorodiphénylsulfone sulfoné dont la structure est représentée figure 9.

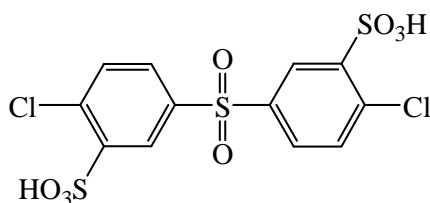


Figure 9 : Structure du 4,4'-dichloro 3,3'-disulfonatodiphenylsulfone

Ce monomère est obtenu en sulfonant le 4,4'-dichlorodiphénylsulfone avec de l'oléum (acide sulfurique fumant contenant 30% de SO₃)

V-4 Les membranes à base de polymères hétérocycliques sulfonés

V-4-1 les polyimides sulfonés

Parmi les différents polymères hétérocycliques connus, les polyimides sont ceux qui ont fait l'objet du plus grand nombre de travaux pour les rendre conducteurs ioniques ; Les polyimides sulfonés^[15-16] peuvent être obtenus par sulfonation d'un polyimide, ou par condensation de diamines aromatiques sulfonées.

Deux types de polyimides sulfonés ont été étudiés :

- Les polyimides de type phtalique
- Les polyimides de type naphtalénique

Comme on peut le voir figure 10, la différence entre les deux types de polyimide concerne la structure même du cycle imide. Le cycle phtalique est composé de 5 atomes alors que le cycle naphtalénique en contient 6.

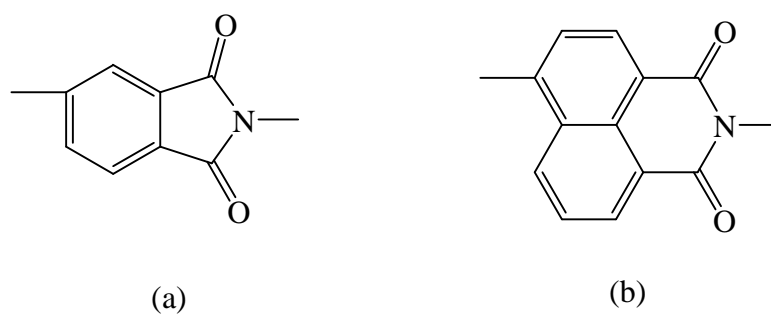


Figure 10 : Cycle imide phthalique (a), Cycle imide naphtalénique (b)

La quasi-totalité des travaux publiés faisant état de la synthèse de polyimides sulfonés à partir d'au moins un monomère sulfoné, présente une stratégie de synthèse basée sur la polymérisation de précurseurs diamine sulfonés associés à différents monomères non sulfonés comme illustré Figure 11.

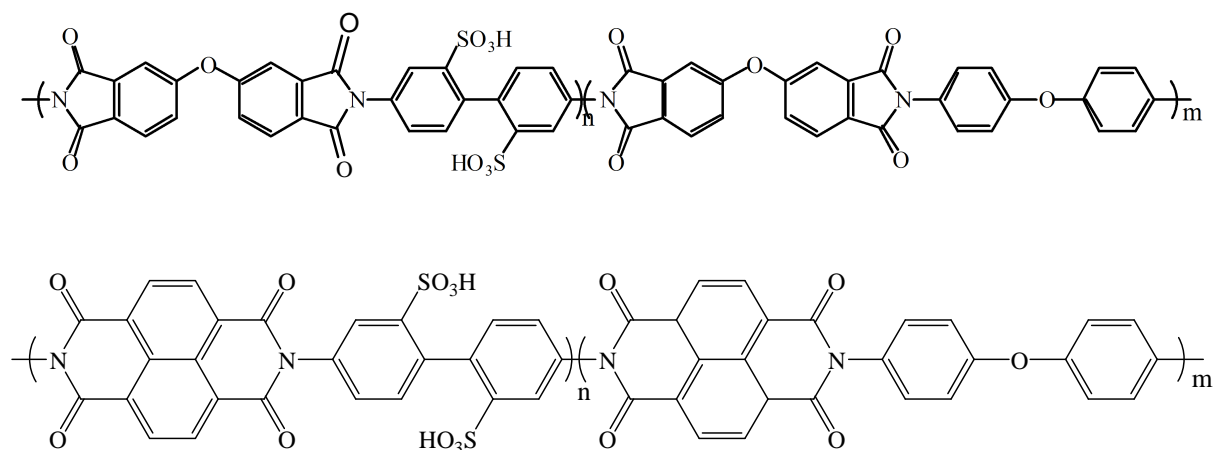


Figure 11 : Structure de copolyimides sulfonés phthaliques (a) et naphtalénique (b)

Des travaux consacrés à l'étude de la stabilité à l'hydrolyse de ces deux types de polyimides sulfonés ont montré que les polyimides phthaliques se dégradent très rapidement, alors que les polyimides naphthaléniques sont beaucoup plus stables. Des performances en pile à combustible, proches de celles d'une membrane Nafion 117, ont été obtenues avec des membranes à base de polyimides naphthaléniques sulfonés.

V-4-2 les polybenzimidazoles sulfonés

Les polybenzimidazoles (PBI) constituent également une famille de polymères hétérocycliques dont les stabilités thermique, chimique associées à de très bonnes propriétés mécaniques, expliquent l'attention qui leur est portée pour la conception de membranes de piles à combustible. Comme illustré figure 12, le motif benzimidazole est constitué d'un hétérocycle contenant deux azotes, accolé à un noyau benzénique. La singularité de ce motif est son caractère amphotère lorsque le radical R est un hydrogène.

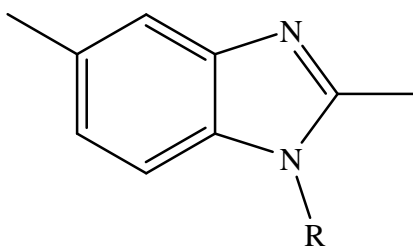


Figure 12 : structure type de l'hétérocycle benzimidazole

R est souvent un hydrogène mais peut également être un noyau aromatique, voire un motif alkyle.

Le seul polymère commercial est le poly[2,2'-(m-phénylène-5'5'-bibenzimidazole)] dont la structure est représentée figure 13.

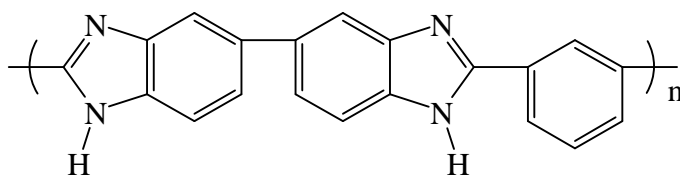


Figure 13 : Unité de répétition du PBI commercial

La sulfonation du PBI peut se faire par deux méthodes différentes. La première méthode consiste à effectuer la polymérisation avec un monomère comportant la fonction acide sulfonique^[17] comme par exemple la réaction entre l'acide isophtalique sulfoné et des bis diamines aromatiques.

La seconde méthode consiste à greffer des groupements sulfoniques sur le squelette du PBI^[18], soit par une réaction de sulfonation directe en immergeant le film polymère dans une

solution d'acide sulfurique, soit par réaction d'alkylation du motif N-H de l'hétérocycle en utilisant un agent alkylant possédant une fonction acide sulfonique.

V-4-3 les polybenzimidazoles dopés à l'acide phosphorique

Les premiers travaux faisant mention du dopage d'un PBI avec de l'acide phosphorique pour la conception d'une membrane conductrice ionique, sont ceux de Savinell et al.^[19] La particularité de ces membranes est de pouvoir assurer le transport de protons sans la présence d'eau, contrairement aux polymères porteurs de fonctions acide sulfonique. Une quantité importante d'acide phosphorique est cependant nécessaire pour obtenir une conductivité ionique correcte. D'autre part, la mobilité des ions dans ce type de membrane est fortement dépendante de la température. En effet, en deçà de 120°C, la conductivité est, en général, faible et atteint une valeur intéressante au-delà de 150°C.

Trois méthodes différentes sont décrites dans la littérature pour la préparation des membranes dopées.

1^{er} méthode : la membrane est directement trempée dans l'acide phosphorique^{[20],[21],[22]} et la solution est ensuite chauffée. Selon la température et le temps de contact^[23], le taux de dopage va varier.

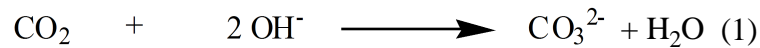
2^{ème} méthode : On coule la membrane de PBI à partir d'une solution constituée du polymère et d'acide phosphorique. La membrane est obtenue par évaporation du solvant. Avec cette méthode, le solvant utilisé est l'acide trifluoroacétique.

3^{ème} méthode : On coule à chaud un mélange PBI/acide polyphosphorique. Une membrane solide et auto-portante va être obtenue par hydrolyse de l'acide polyphosphorique en acide phosphorique et selon un processus de type sol gel^{[24],[25],[26]}. Cette méthode conduit à une membrane fortement dopée.

Comme le décrivent Pefkianakis et al.^[27] un dopage trop important de la membrane peut être préjudiciable à ses propriétés mécaniques au point de ne plus correspondre aux critères d'utilisation comme membranes de piles à combustible.

VI Les piles alcalines

Il existe deux types de PAC alcaline. La plus ancienne est l'AFC dont l'électrolyte liquide est de la potasse concentrée. Elle a l'avantage d'avoir le meilleur rendement de toutes les piles à combustible. Cependant, elle nécessite pour fonctionner correctement, l'utilisation de gaz très purs. L'emploi d'un tel électrolyte au caractère très corrosif, pose cependant quelques problèmes comme celui de l'étanchéité des cellules. De plus, cet électrolyte peut réagir avec le dioxyde de carbone et provoquer un phénomène de carbonation^{[28],[29]} qui altère l'efficacité de la PAC.



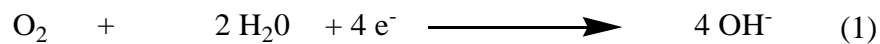
Le carbonate de potassium formé se dépose sur les électrodes provoquant une diminution de la conductivité. Cela étant, elle possède l'avantage sur la pile PEMFC de fonctionner avec des électrodes impliquant des métaux moins nobles et plus disponibles.

VII Pile à combustible alcaline à cœur solide (SAFC)

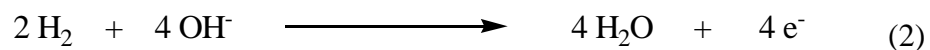
Pour pallier les problèmes de la potasse comme électrolyte, des études ont été menées sur des PAC à membranes solides échangeuses d'anions.

Le principe de fonctionnement est identique à celui de l'AFC. Il s'agit d'une réduction de l'oxygène de l'air à la cathode pour donner des ions hydroxydes qui seront ensuite transférés à travers la membrane polymère vers l'anode où s'opère l'oxydation de l'hydrogène en eau (équation 1 et 2).

Réaction à la cathode :



Réaction à l'anode :

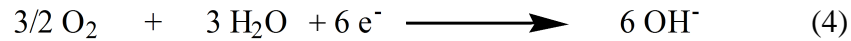


Dans ce type de pile, le carburant peut être également du méthanol. Dans ce cas, les réactions aux électrodes deviennent :

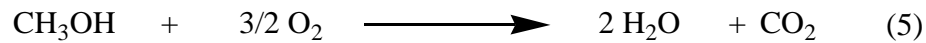
Réaction à l'anode :



Réaction à la cathode :



Equation bilan :



Ce type de PAC est un système moins propre dû à la formation de dioxyde carbone. A la place du méthanol, d'autres carburants peuvent être utilisés comme les borohydrures^{[30],[31]} ou l'hydrazine^[32].

L'avantage de ce type de pile comme pour les piles AFC, concerne les électrodes. En effet, on peut utiliser notamment pour la cathode, des électrodes contenant des métaux plus disponibles que le platine utilisé pour les piles PEMFC tels que le cobalt^[33], l'argent ou le nickel^[34]. De plus, l'oxydation du méthanol se fait mieux en milieu basique et la réduction de l'oxygène s'opère plus facilement à pH élevé. Enfin, la perméabilité du méthanol à travers la membrane, qui se produit dans les DMFC, ne s'observe pas dans les SAFC. En effet, le méthanol n'est pas entraîné par le flux d'ions et d'eau car les ions hydroxydes se déplacent de la cathode vers l'anode.

Toutefois, la pile SAFC présente quelques inconvénients. Tout d'abord, le coefficient de diffusion des ions hydroxydes est quatre fois inférieur à celui des protons. Par ailleurs, le problème de carbonatation qui est observé dans le cas de la pile AFC existe aussi au niveau de l'anode des SAFC et provoque des baisses de tension de la pile.

VIII Les électrolytes solides conducteurs anioniques

Pour obtenir des polymères conducteurs anioniques, la méthodologie généralement adoptée consiste à greffer sur la chaîne du polymère, des fonctions de type cationique telles que phosphonium^{[35],[36]}, sulfonium^[37] ou ammonium. Dans le cas des membranes pour pile SAFC, la quasi-totalité des travaux publiés à ce jour concernent des polymères porteurs de fonctions ammonium.

VIII-1 Les polystyrènes porteurs de fonctions ammonium

L'intérêt porté au polystyrène^[38] pour concevoir des polymères conducteurs anioniques, s'explique simplement par la facilité de modifier sa structure chimique selon la réaction de chlorométhylation qui permet de greffer sur le noyau benzénique du polystyrène des motifs chlorométhyle. Ceux-ci sont ensuite aisément modifiés avec une amine tertiaire^[39] pour aboutir à la formation de motifs ammonium. Pour obtenir une bonne conductivité ionique, il faut en général un taux de fonctions ammonium supérieur à 50%. De tels taux de groupes ioniques posent le problème de l'hydro-solubilité des polymères. Pour éviter ce problème, une réticulation du polymère a été envisagée. Par exemple Bauer et al^[40] ont préparé des membranes à base de polystyrène réticulé en utilisant comme agent de quaternisation le DABCO (voir figure 14). Ce composé qui présente la particularité de contenir deux fonctions amine tertiaire permet, par le processus de quaternisation, l'introduction des fonctions ammonium et le pontage des chaînes.

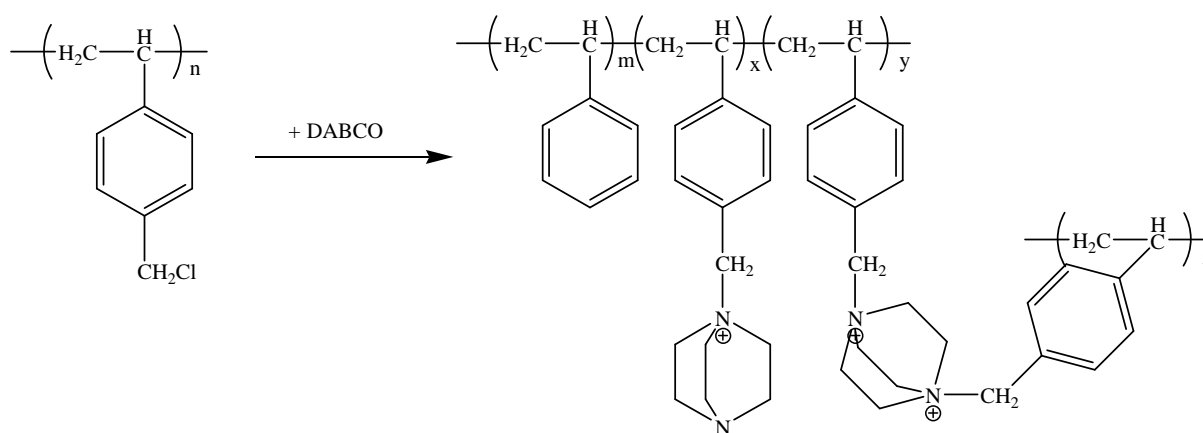


Figure 14 : Schéma de synthèse d'un polystyrène porteur de fonctions ammonium par réaction de quaternisation avec du DABCO

Avec ces membranes, des valeurs de conductivité ionique relativement bonnes ont été obtenues. Cependant, le problème qui peut se produire avec ces polymères est associé à l'instabilité du DABCO en milieu basique.

VIII-2 Les polyépichlorhydrines porteurs de fonctions ammonium

Les polyéthers aliphatiques sont des polymères connus pour être relativement stables en milieu basique. De ce fait, des travaux de recherche ont été consacrés à ces polymères pour les rendre conducteurs ioniques. Un intérêt plus particulier a été porté aux polyéthers contenant des unités constitutives de type épichloridrine^[41] qui permettent l'introduction durant le processus de polymérisation de motifs chlorométhylés le long des chaînes macromoléculaires. Comme pour le polystyrène porteur de motifs chlorométhylés, ces sites peuvent être transformés en groupes ammonium comme illustré figure 15 avec des amines comme le DABCO^{[42],[43],[44]} et le 1-azabicyclo-[2,2,2]-octane (Quinuclidine)^[41].

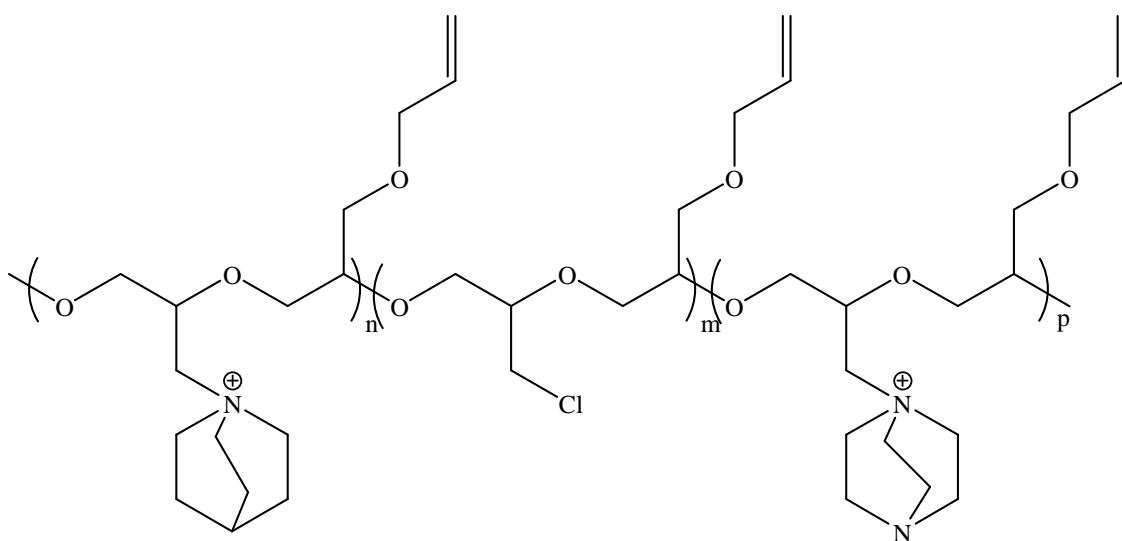


Figure 15 : Structure d'un polyépichlorhydrine quaternisé avec le DABCO et la quinuclidine

Le caractère hydrosoluble de ces polymères à fonctions ammonium s'accroît rapidement avec le taux de modification. Comme pour les polystyrènes à fonctions ammonium, la réticulation est nécessaire pour limiter le gonflement à l'eau. Dans le cas illustré figure 15, la réticulation

s'opère par irradiation UV en présence du dimercaptohexane qui s'additionne sur les doubles liaisons allyliques. Une conductivité de l'ordre de $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$, à 60°C , a été mesurée pour ce type de membranes.

VIII-3 Les polymères aromatiques hétérocycliques

VIII-3-1 Les PBI

Hu et al.^[45] ont envisagé la modification du PBI en quaternisant directement les motifs benzimidazole. En utilisant, une base forte comme l'hydru de lithium et le iodométhane comme agent alkylant, ils sont parvenus à quaterniser une, voire les deux fonctions amine de l'hétérocycle (Figure 16).

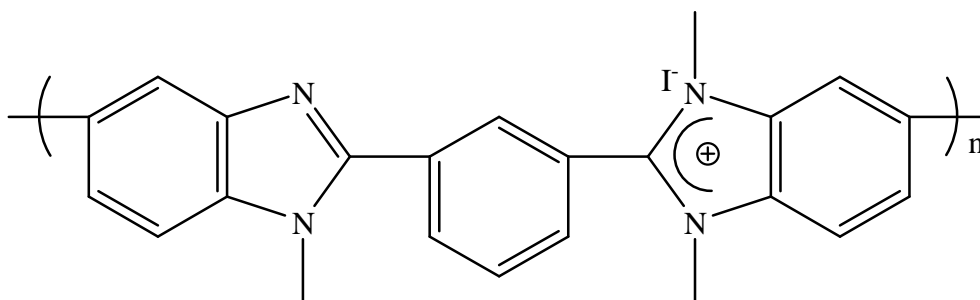


Figure 16 : Unité représentative du PBI quaternisé

Hou et al.^[46] ont montré que des membranes conductrices anioniques à base de PBI peuvent aussi être préparées par dopage du PBI avec une solution d'hydroxyde de potassium. Ce type de membrane possède une très grande stabilité thermique et de bonnes propriétés mécaniques. La conductivité obtenue est de $1,8.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$.

VIII-3-2 Les polyimides porteurs de fonctions ammonium

Wang et al.^[47] se sont intéressés à la modification d'un polyimide pour lui adjoindre des fonctions ammonium, en utilisant une réaction de chlorométhylation suivie d'une réaction de quaternisation. La figure 17 représente une unité structurale type des polymères obtenus.

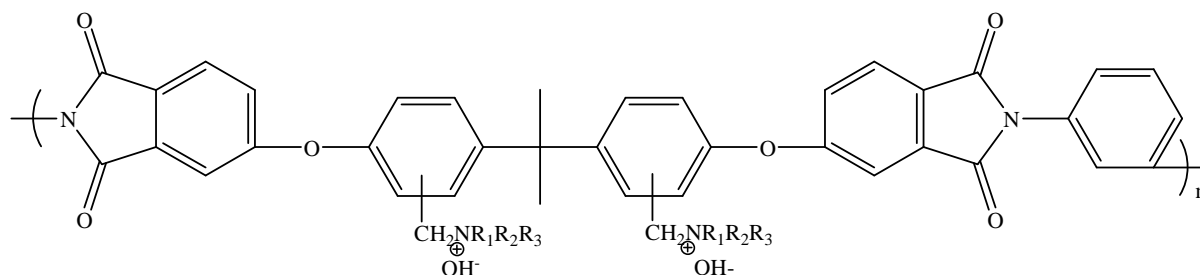


Figure 17 : Structure du polyimide quaternisé

Deux méthodes ont été envisagées pour introduire les fonctions ammonium sur la chaîne polyimide. Dans les deux cas, cette modification de la structure chimique est réalisée à partir de la membrane. La première est une quaternisation en utilisant simplement une amine tertiaire comme la triméthylamine. Cette méthode est simple mais les conductivités obtenues restent faibles ($9,2 \cdot 10^{-4}$ à $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$). La deuxième approche consiste à utiliser la TMEDA pour quaterniser partiellement le polymère chlorométhylé. Ensuite, les groupements CH_2Cl qui n'ont pas encore réagi sont quaternisés à l'aide d'une amine tertiaire. Cette méthode permet d'obtenir des conductivités deux fois supérieures à celles des polymères obtenus selon la première approche ($6,5 \cdot 10^{-3}$ à $9,8 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$). Ce type de membranes est présenté comme stable en milieu basique dans une solution de potasse 8M.

VIII-4 les Poly allylimidazolium-co méthacrylate de méthyle

Guo et al.^[48] ont préparé des polymères pour membranes conductrices anioniques porteurs de motifs imidazolium. Ceux-ci ont été obtenus par copolymérisation d'un monomère de type liquide ionique et d'un acrylate d'alkyle (voir figure 18). Pour cette réaction, il s'agit du 1-allyl-3-méthylimidazolium et du méthacrylate de méthyle.

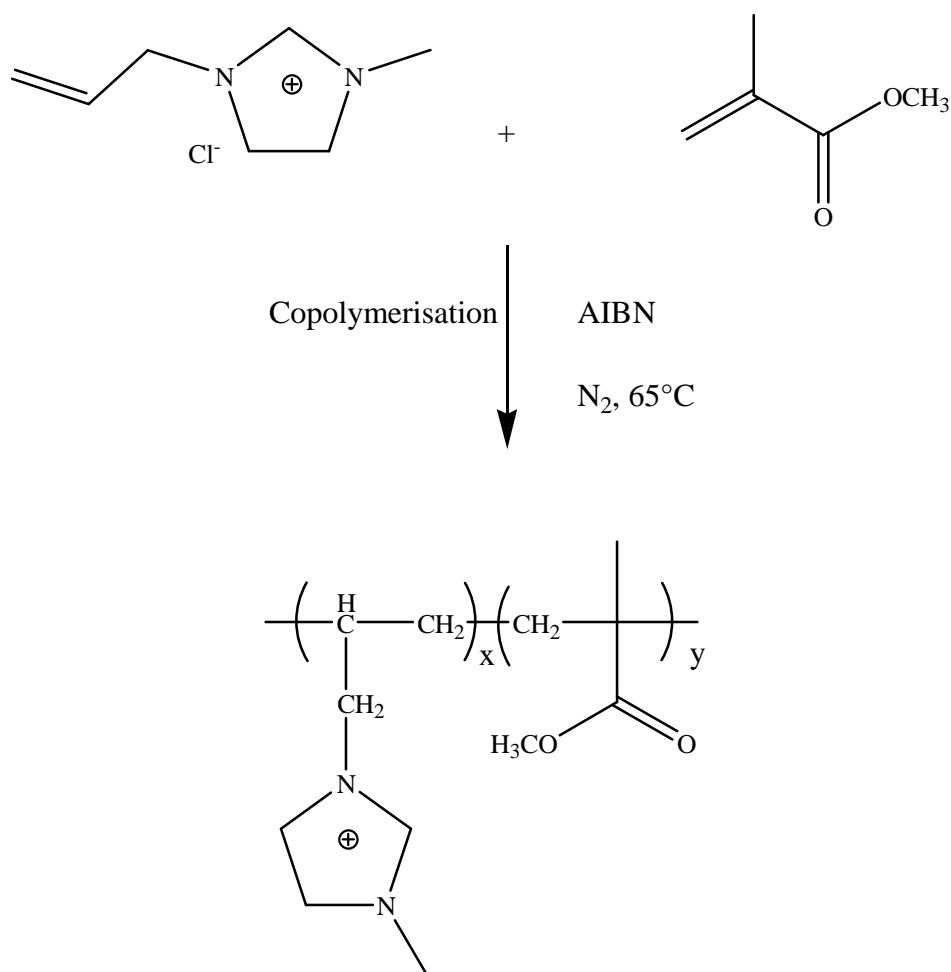


Figure18 : Schéma de synthèse du poly allylimidazolium co-méthacrylate de méthyle

Il a été observé que ce type de membrane est stable thermiquement dans une solution de soude 6M, jusqu'à une température de $80^\circ C$. La conductivité mesurée est de l'ordre de $3.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à une température de $30^\circ C$.

VIII-5 Les chitosanes porteurs de fonctions ammonium

Des membranes dopées avec du KOH ont été réalisées à partir du chitosane^[49]. Le chitosane est un biopolymère, un dérivé de la chitine (Figure 19).

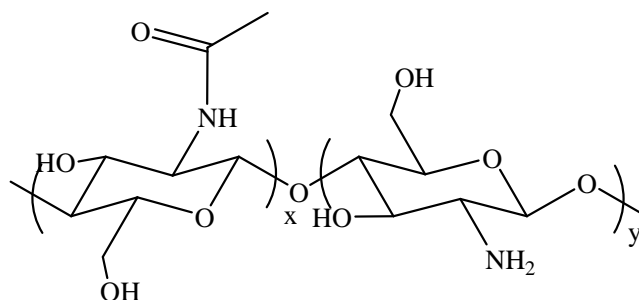


Figure 19 : Unités structurales du chitosane

Les conductivités ioniques obtenues pour ce type de membrane est de $1.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$. Cela dit, le problème de ces membranes est le même que celui observé dans le cas des piles alcalines à électrolyte liquide.

Par ailleurs, Wan et al.^[50] ont conçu et étudié des membranes à base de chitosane quaternisé et réticulé avec le diglycidyl éther de l'éthylène glycol.

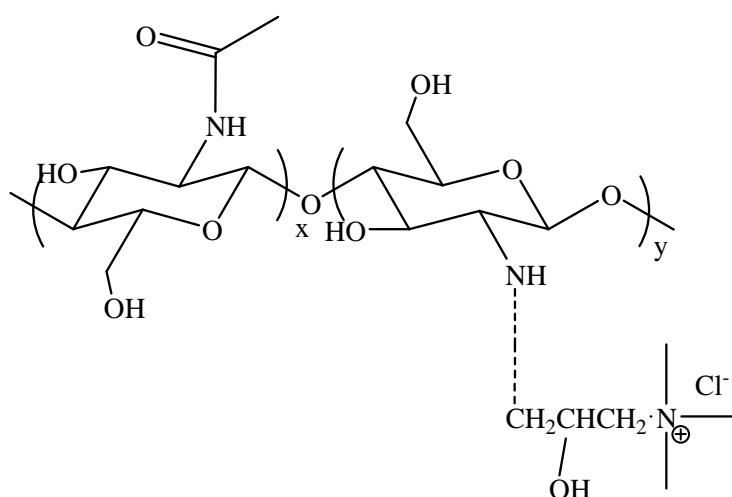


Figure 20 : Structure du chitosane quaternisé

Les études de la conductivité ionique réalisées sur ces membranes montrent, qu'après hydratation, les valeurs obtenues sont de l'ordre de $1.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$. Il a été observé que la stabilité thermique de ces membranes dépendait du taux de réticulation.

VIII-6 Les polymères éthers aromatiques

VIII-6-1 Les polysulfones porteuses de fonctions ammonium

Comme il a été mentionné au paragraphe V-3-2 ci-dessus, les sulfones offrent une combinaison de propriétés intéressantes qui explique l'intérêt qu'elles suscitent pour le développement de membranes conductrices ioniques.

Plusieurs auteurs ont envisagé la modification chimique de polysulfones pour les rendre conducteurs anioniques. Ainsi, Zschocke et Quellmalz^[51] ont effectué la modification de l'Udel en introduisant des fonctions ammonium. Pour cela, ils ont tout d'abord modifié le polymère en effectuant une réaction de chlorométhylation avec le système $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3/\text{ZnO}$ ^{[52],[53]}. En présence de triméthylamine, les motifs chlorométhyle sont ensuite transformés classiquement en motifs tétraméthylammonium selon une réaction de quaternisation. Les polymères ainsi obtenus (Figure 21) avec une CEI variant de 0,5 à 1,8 meq.g⁻¹, se sont révélés stables en milieu basique pendant 300 heures dans une solution de soude à 40% à 80°C.

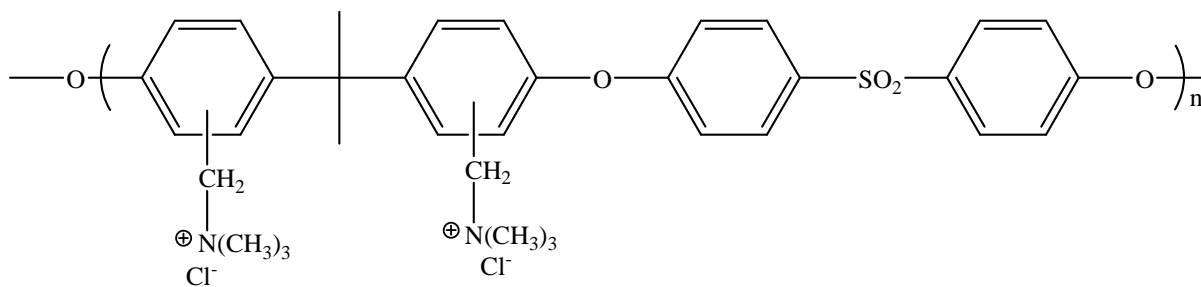


Figure 21 : Structure d'une copolysulfone à motifs méthylammonium

Wang et al.^[54] ont utilisé une approche similaire pour introduire des motifs hexaalkyl quanium en utilisant la 1,1,2,3,3-pentaméthylguanidine (PMG) comme amine (figure 22).

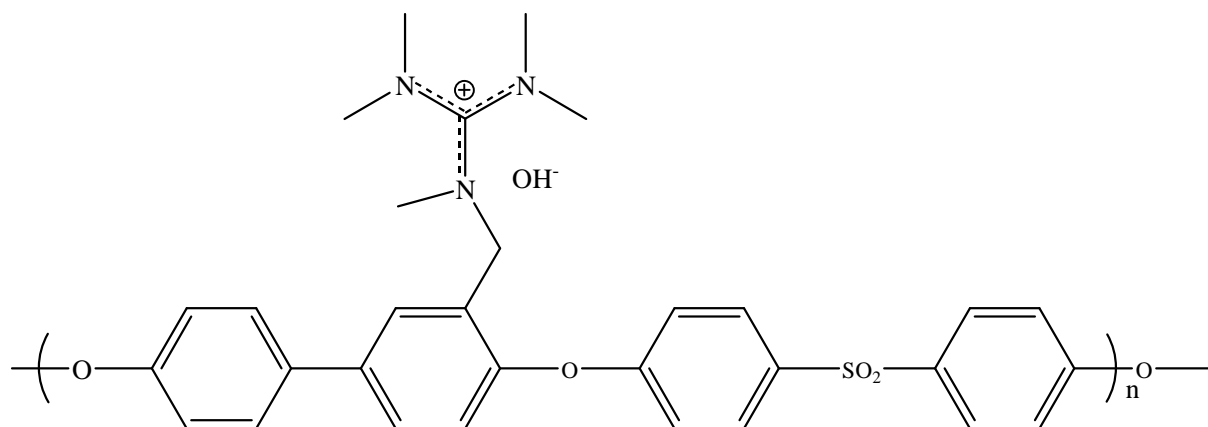


Figure 22 : Structure d'une copolysulfone porteuse de motifs guanidinium

Des valeurs de conductivité ionique allant de $5.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à $6,7.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ ont été obtenues avec des membranes préparées à partir de ces polymères présentant des CEI comprises entre 0,8 et 2,15 meq.g⁻¹. Par ailleurs, il a été observé que leur conductivité ionique restait constante après un séjour de 48 heures à 60°C dans une solution de soude de concentration 1 M.

Li et al^{[55],[56]}. ont, quant à eux, entrepris la modification d'une polysulfone de type cardo toujours selon la même méthode (voir Figure 23).

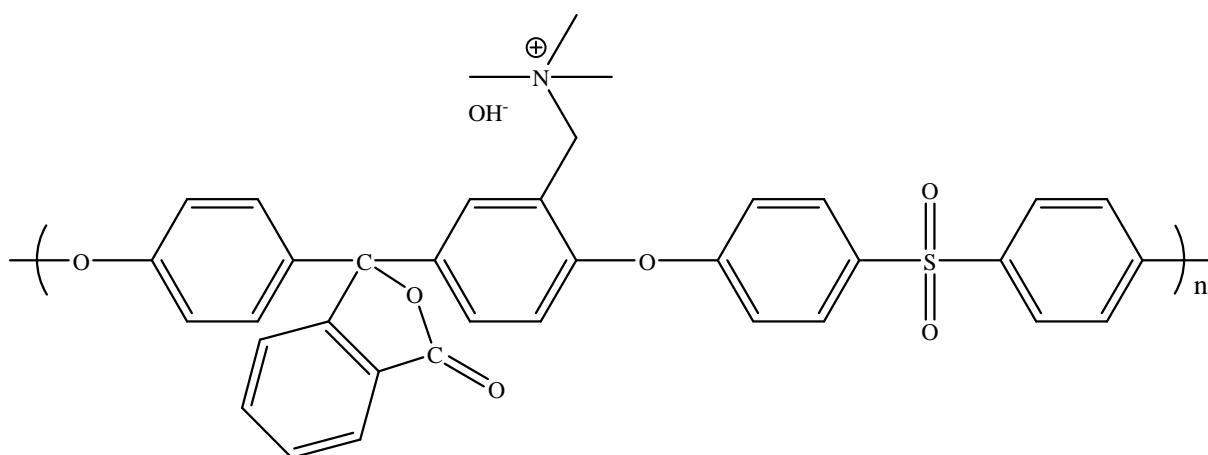


Figure 23 : Structure d'une polysulfone Cardo porteuse de motifs ammonium

A partir d'une membrane préparée avec une polysulfone de CEI 1.25 meq OH⁻/gr, ils ont obtenu une valeur de conductivité ionique d'environ $5.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante. Ce

type de membrane est décrit comme stable dans une solution de soude dont la concentration peut aller jusqu'à 2 mol.L^{-1} .

Zhang et al^{[57],[58]} ont également modifié des polysulfones de type Cardo. Par contre, ils ont introduit les fonctions ammonium non pas sur les noyaux benzéniques qui constituent la chaîne principale, mais sur les motifs latéraux comme représenté figure 24.

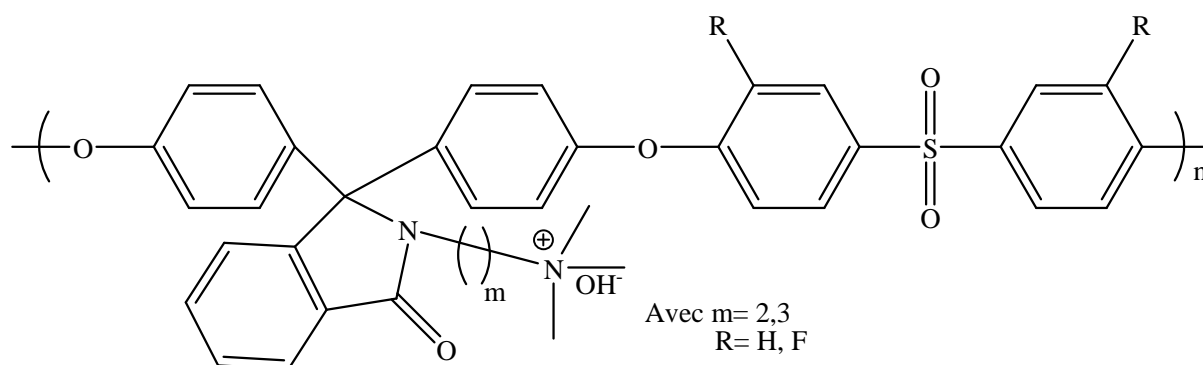


Figure 24 : Structure d'un polysulfone de type Cardo à motifs ammonium fixés sur des groupes latéraux

Avec une CEI de $1,5 \text{ meq.OH/gr}$, une conductivité de l'ordre de 5.10^{-2} mS/cm a été obtenue à 60°C . En milieu basique, ce type de polymère se dégrade à 30°C dans une solution de soude 10M . Deux mécanismes ont été proposés pour expliquer cette dégradation.

Le premier implique la réaction d'élimination d'Hofmann. Cela consiste en une attaque de l'ion hydroxyde sur l'un des deux protons situé en β du groupement ammonium quaternaire. Cette réaction conduit à la formation d'un alcène^[59] (Figure 25).

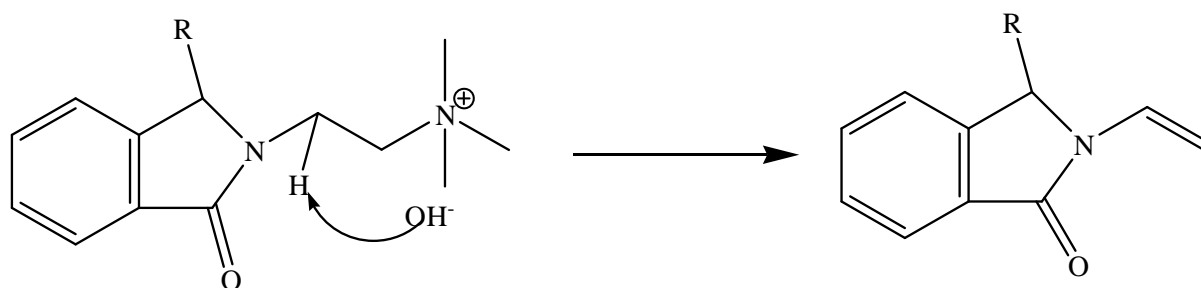


Figure 25 : mécanisme d'élimination d'un motif ammonium selon la réaction d'Hofmann

Une substitution nucléophile est le second mécanisme envisagé. Il s'agit de l'attaque de l'ion hydroxyde soit sur l'atome de carbone situé en position α du groupement ammonium, soit sur un atome de carbone d'un méthyle du motif ammonium (Figure 26).

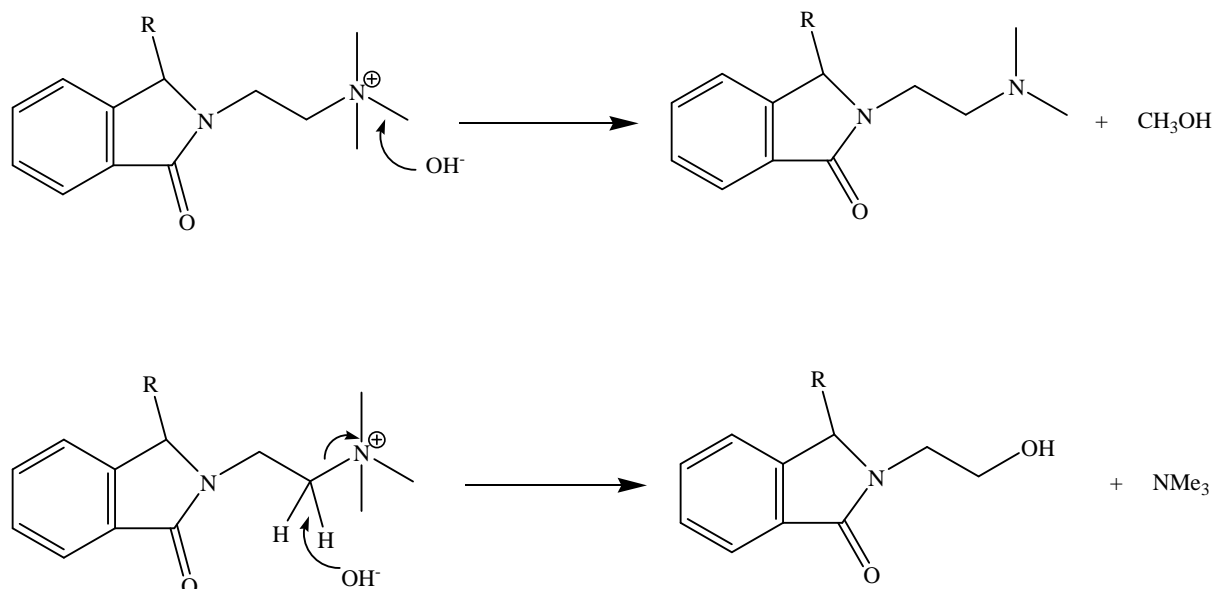


Figure 26 : dégradation de l'ammonium quaternaire par substitution nucléophile

Pour limiter le problème du gonflement excessif des membranes lorsque la CEI du polymère est élevée, Hao et al.^[60] ont utilisé des composés diamine lors de la réaction de quaternisation des polymères chlorométhylés dans le but de les réticuler. Les amines utilisées sont la N,N-diméthyl-1,3-propanediamine (DMPDA), la N, N, N', N'-tétraméthyl-1,6-hexanediamine (TMHMDA) ou la 1,4-butanediamine. La meilleure conductivité obtenue, à savoir une conductivité ionique de $5,1 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$, pour un taux de gonflement de 18%, est celle d'un polymère quaternisé avec la TMHMDA.

Une autre approche, toujours pour limiter le gonflement tout en introduisant une quantité de fonctions ammonium suffisamment importante pour bénéficier d'une bonne conductivité ionique, consiste à structurer les polymères sous la forme de copolymères à blocs. Pour cela, les monomères qui constituent chaque bloc sont choisis de telle manière que la réaction de chlorométhylation et celle de quaternisation ne peuvent concerner qu'un seul bloc. Ainsi, comme illustré figure 27, le copolymère est constitué de blocs formés à partir de la réaction du bisphénol A avec la dichlorodiphénylsulfone et alternés avec des blocs contenant des motifs phénylsulfone. Ainsi seuls les blocs contenant les motifs bisphénol A peuvent subir les

modifications en vue d'introduire les fonctions ammonium. En procédant de cette manière Hwang et al.^[61] ont obtenu des copolymères possédant des séquences hydrophiles et hydrophobes distinctes.

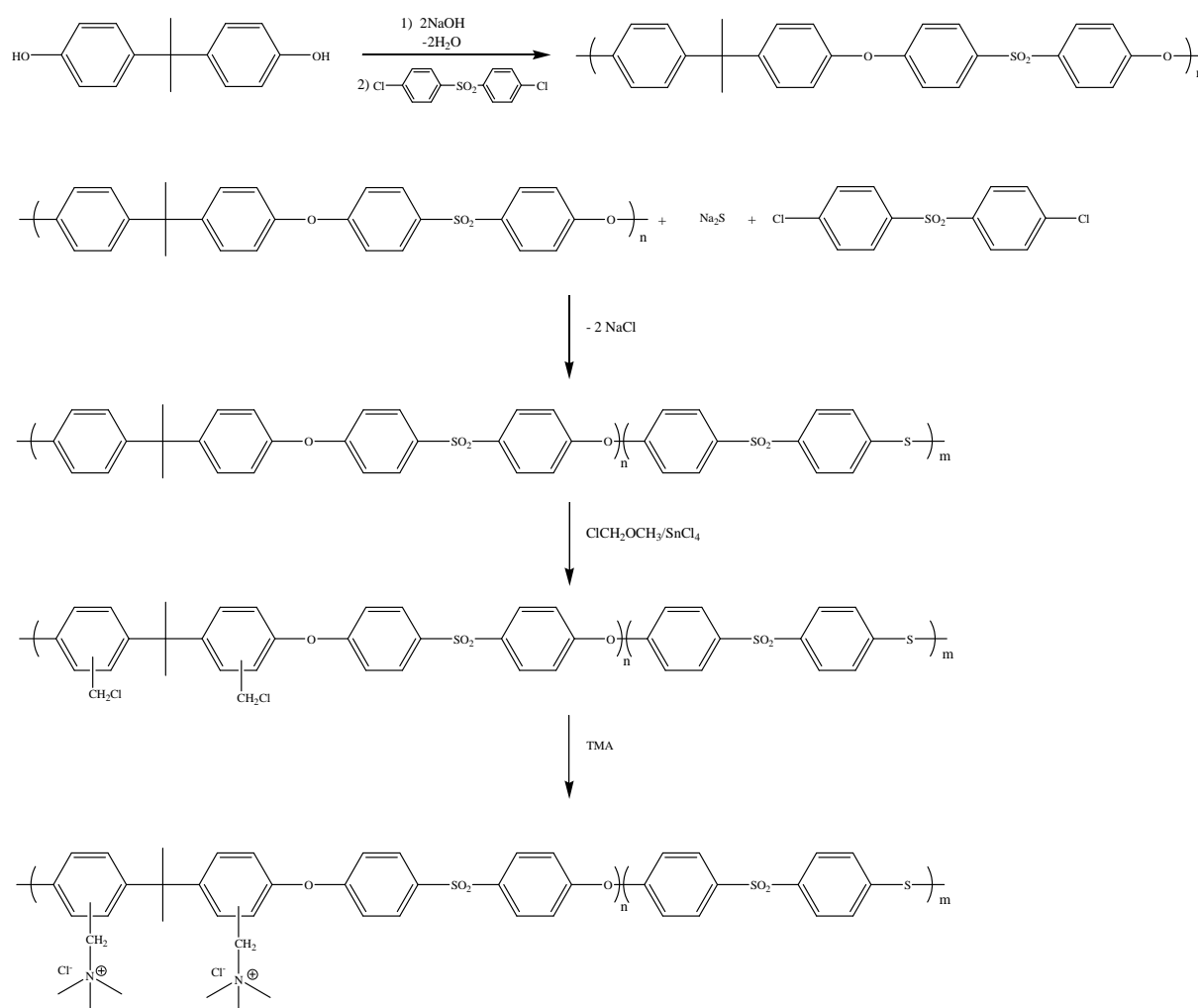
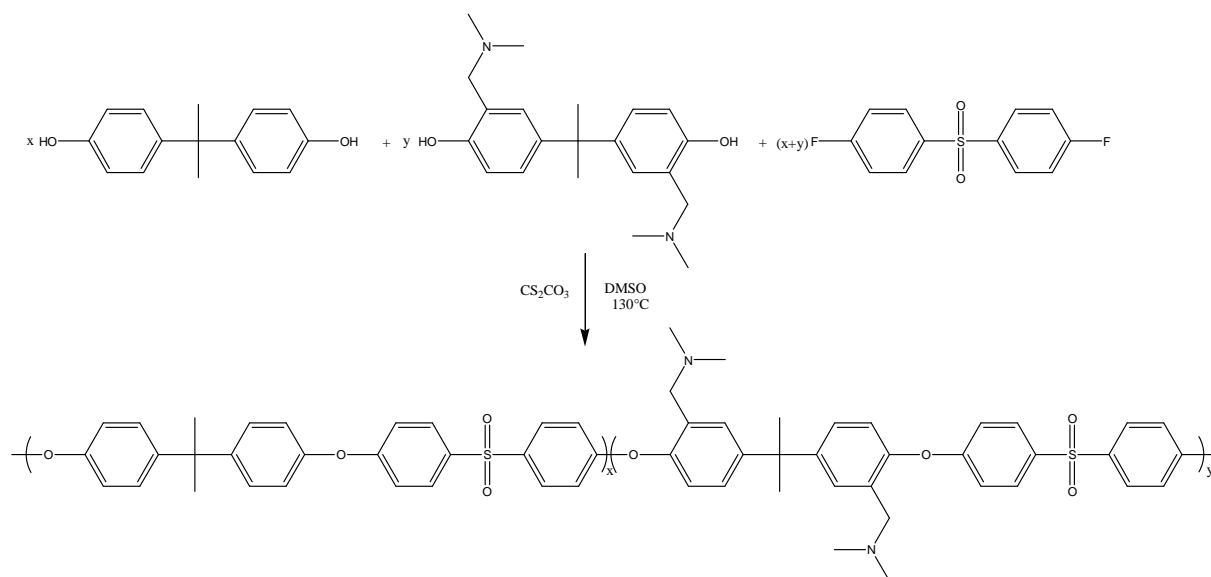


Figure 27 : Schéma de synthèse d'un copolymère à blocs

Récemment, Wang et al.^[62] ont testé une nouvelle voie de synthèse de ce type de polymères. Il s'agit en fait de synthétiser des polysulfones possédant des fonctions amine tertiaire à partir d'un précurseur contenant, dans sa structure, les groupes amine tertiaire. Ces polymères intermédiaires sont ensuite modifiés en transformant les fonctions amine en fonctions ammonium comme illustré figure 28.



**Figure 28 : Synthèse d'un polysulfone porteur de motifs diméthylamine
à partir d'un monomère contenant ce motif dans sa structure**

Différents copolymères ont ainsi été obtenus avec des CEI allant de 1,6 à 2,8 meq.g⁻¹. Des conductivités ioniques variant de 1,6 à 6,5.10⁻² S.cm⁻¹ ont été observées.

Avec le souci d'améliorer la conductivité des membranes conductrices anioniques, Yan et al.^[36] ont introduit sur une chaîne polysulfone non pas des motifs ammonium mais des motifs phosphonium. Comme illustré figure 29, ces fonctions ont été rapportées sur la chaîne polymère par réaction d'une triphénylphosphine avec les motifs chlorométhyle préalablement greffés sur le polymère.

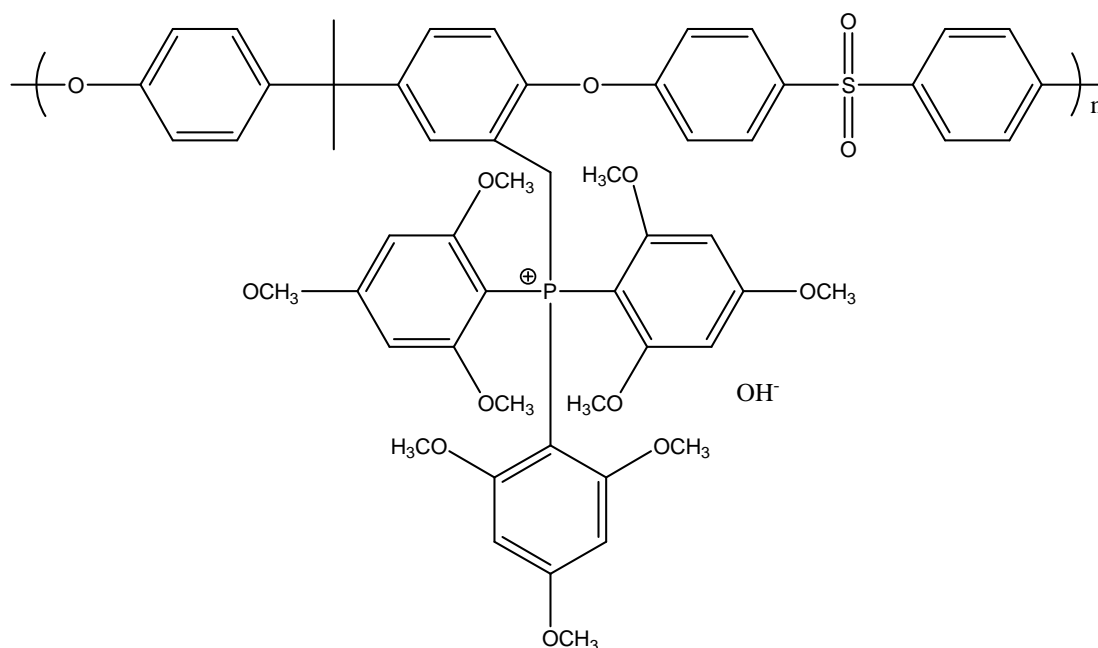


Figure 29 : Structure d'un polysulfone porteur de groupes phosphonium

Les polymères ainsi modifiés sont solubles dans les alcools et dans les solvants légers. Par ailleurs, il a été observé que les membranes préparées à partir de ces polymères, sont stables dans des solutions de potasse à 10M pendant 48 heures à température ambiante.

VIII-6-2 Les poly(phthalazinone ether sulfone ketone) (PPESK)

En utilisant un monomère de type phthalazinone Fang et al.^{[63],[64]} ont synthétisé différents copolymères contenant des unités diphenylsulfone et diphenylcétone. L'introduction des fonctions ammonium sur la chaîne de polymère a été effectuée de façon similaire aux cas évoqués ci-dessous et qui consiste à greffer des groupes chlorométhyle puis à transformer ces groupes en fonction ammonium par quaternisation (Figure 30).

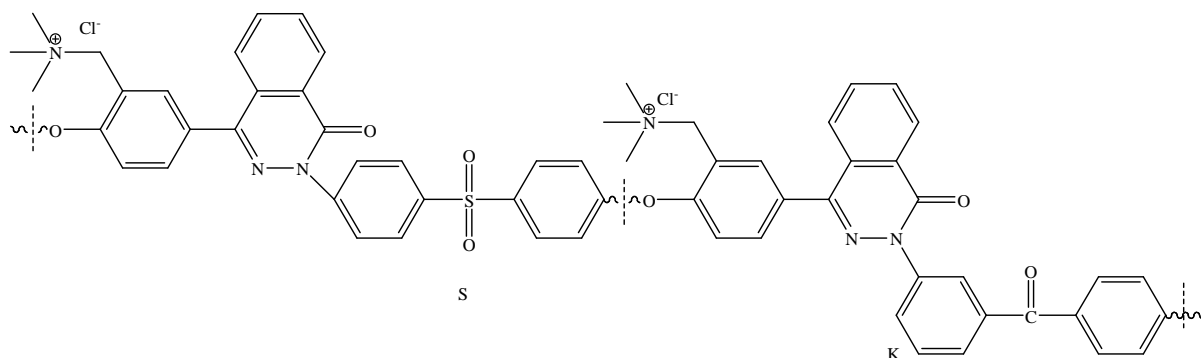


Figure 30 : Structure d'un PPEK porteur de groupes ammonium

Les valeurs obtenues en conductivité ionique pour ce type de membranes sont de l'ordre de $5,2 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante. La dégradation de la membrane a été étudiée par ATG. Les résultats montrent que ces polymères sont stables jusqu'à 150°C .

VIII-6-3 Le PPO porteurs de fonctions ammonium

En utilisant le PPO commercialisé par General Electric, Xu et al.^[65] a préparé une série de polymères porteurs de fonctions ammonium. Compte tenu de la structure même du PPO, l'étape de chlorométhylation couramment utilisée pour la modification d'un grand nombre de polymères, a été remplacée par une réaction de bromation des groupes méthyle du PPO. La structure de ce polymère est représentée figure 31.

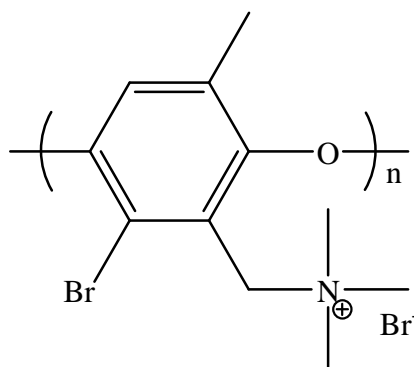


Figure 31 : Structure du PPO modifié

Ces polymères subissent ensuite une réaction de quaternisation en utilisant une amine tertiaire comme la TMA ou une diamine comme l'éthylènediamine qui provoque dans ce cas la réticulation du polymère.

Zhang et al.^[66] ont préparé des membranes hybrides à base de PPO ainsi modifié. Ces membranes sont fabriquées selon un procédé sol-gel. Dans ces membranes les domaines constitués par le PPO modifié sont les chemins conducteurs ioniques tandis que les domaines formés par les réseaux siloxanes contribuent à la stabilité mécanique et physique du système. Par contre il a été observé que les performances électrochimiques de ces membranes sont moins bonnes que celles préparées avec le seul PPO modifié^[67].

VIII-7 Les polyéthylèneglycols

La synthèse de ce type de polymères a été effectuée par Brylev et al.^[68]. Elle se fait en deux étapes. La première implique une réaction de substitution nucléophile entre un oligomère polyéthylèneglycol α, ω diol et le 3-chloro-2-chlorométhyl-1-propène en présence de potasse. On obtient ainsi un polymère possédant des doubles liaisons pendantes le long de la chaîne. La seconde étape consiste en une réaction d'addition radicalaire initiée photochimiquement du chlorure de diallyldiméthylammonium sur les doubles liaisons du polyéther. Cette étape permet de fonctionnaliser le polymère et de le réticuler (Figure 32).

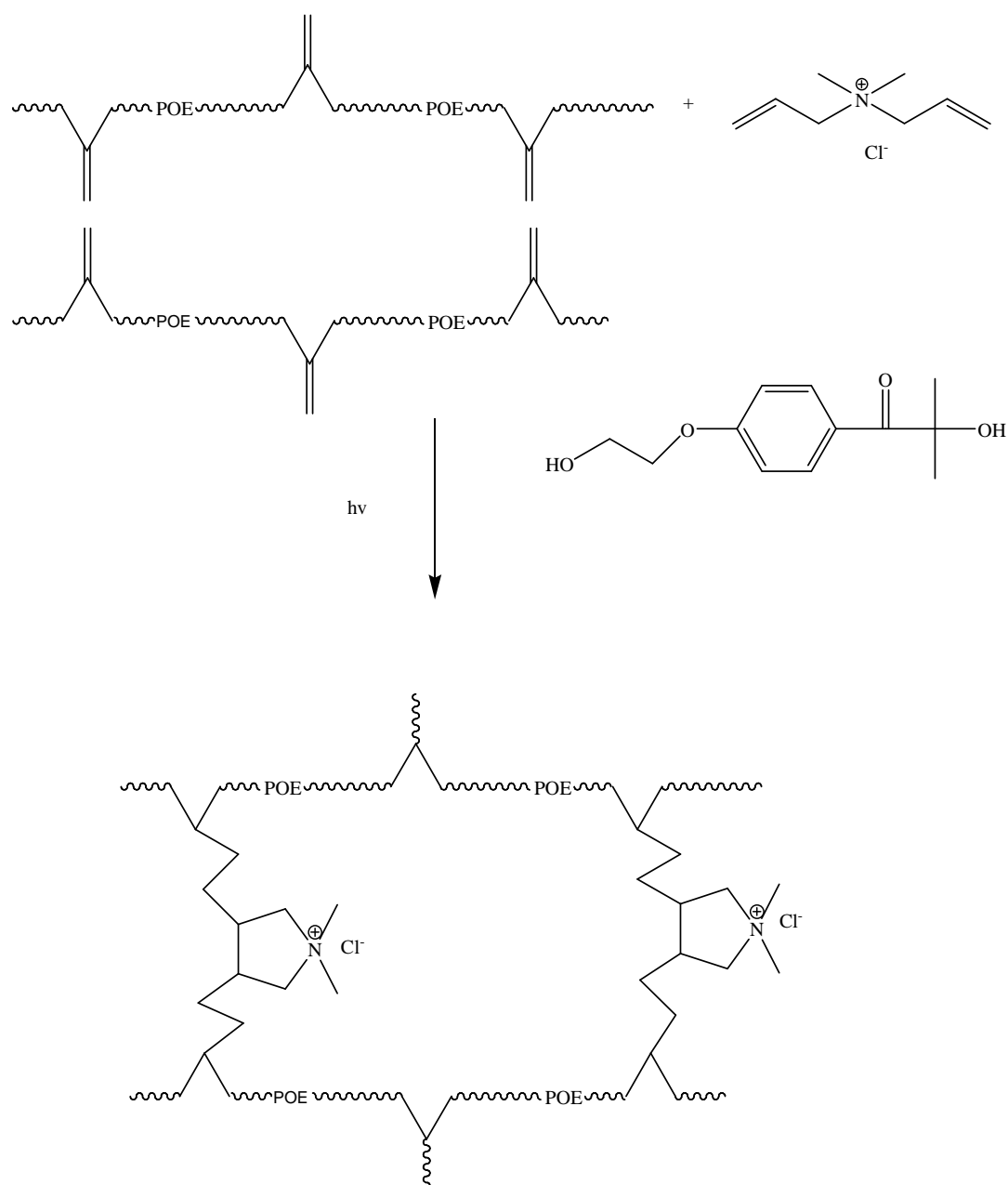


Figure 32 : schéma de synthèse d'un polyéthylèneglycol réticulé porteur de fonctions ammonium

Les mesures de conductivité ont été effectuées avec les membranes avec les fonctions ioniques sous la forme chlorure d'ammonium et non hydratées, ce qui explique les faibles conductivités obtenues.

IX Conclusion

Depuis les premiers travaux sur les membranes Nafion qui ont, du fait des performances obtenues avec des piles à combustible H_2/O_2 , recréé une dynamique forte dans le domaine des PEMFC, une importante et croissante activité de recherche s'est focalisée sur les différents composants de ce type de pile à combustible. En ce qui concerne la membrane, de nombreuses voies ont été explorées pour développer des polymères susceptibles de pallier les problèmes rencontrés avec l'utilisation du Nafion comme la température limite de fonctionnement inférieure à $100^\circ C$, une perméabilité au méthanol importante, un procédé de synthèse compliqué, notamment celui du monomère sulfoné, voire la difficulté de recycler ces membranes en fin de vie. Parmi les différentes classes de polymères hydrocarbonés, celle formée par les polymères aromatiques et hétérocycliques est de loin la plus concernée par tous les travaux réalisés depuis une vingtaine d'années pour proposer une solution alternative aux membranes de type Nafion. Ce choix s'explique par le fait que ces polymères présentent en général, un ensemble de propriétés potentiellement intéressant pour cette application membrane de piles à combustible, comme une bonne stabilité thermique et chimique, une haute température de transition vitreuse, de bonnes propriétés mécaniques. Comme pour le Nafion, la grande majorité des polymères étudiés présente, dans leur structure, des fonctions acide sulfonique qui confèrent aux polymères le caractère conducteur ionique. Si cette propriété induite est d'autant plus grande que le taux de fonctions acide sulfonique est élevé, elle dépend également du taux d'hydratation du polymère. Or ces deux propriétés sont étroitement liées et varient dans le même sens. Par voie de conséquence lorsque la température de fonctionnement d'une pile excède $100^\circ C$ le taux d'hydratation diminue de même que la conductivité. Pour tenter d'améliorer la conductivité sans accroître fortement le taux d'hydratation qui a pour effet négatif de réduire la tenue mécanique des membranes, différentes architectures macromoléculaires ont été envisagées comme les polymères réticulés, les copolymères à blocs.

La présence de molécules d'eau s'avère nécessaire pour que les membranes à base de polymères sulfonés puissent assurer le transport d'ions. Celui-ci peut s'envisager en condition anhydre en dopant des polymères avec de l'acide polyphosphorique. Pour cela, il faut intégrer dans la structure de la chaîne des motifs à caractère basique comme c'est le cas par exemple avec le polybenzimidazole. De forts taux de dopage sont toutefois nécessaires pour obtenir une bonne conductivité. Par ailleurs, cette conductivité devient relativement basse lorsque la température est en dessous de $100^\circ C$.

De façon nettement moins importante, des travaux de recherche ont été engagés sur les PAC alcalines qui peuvent fonctionner comme pour les PEMFC avec un polyélectrolyte solide. L'avantage de ce type de pile est l'utilisation de métaux non nobles dans les électrodes. A la différence de la PEMFC, aucune membrane de référence comme le Nafion n'existe. Là encore, la membrane doit satisfaire à plusieurs critères comme la stabilité thermique, mécanique et chimique (milieu basique fort). Peu de membranes sont réellement disponibles à ce jour. Comme évoqué dans les paragraphes précédents, les polymères sont également très étudiés pour développer des membranes conductrices anioniques et notamment les polymères aromatiques qui, de par leur structure, offrent différentes options d'introduction de fonctions ioniques de types ammonium voire phosphonium. L'approche dopage de polymères avec une base comme KOH pour la conception de membranes est également envisagée.

Dans le cadre des travaux de cette thèse, il a été envisagé d'élaborer des polymères porteurs de fonctions amine tertiaire qui seraient soit conducteur anionique après une ultime étape de modification chimique des fonctions amine tertiaire, soit conducteur protonique après dopage avec un acide. Compte tenu des contraintes de fonctionnement que subissent les membranes de piles à combustibles, l'option des polymères de type aromatique a été retenue.

Références bibliographiques

- [1] W.R. Grove, On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum, *Phil. Mag.* 1839, Vol. 14, 127-130.
- [2] F.T. Bacon, High pressure hydrogen-oxygen cell, *BEAMA Journal*. 1954, Vol. 6, 61-67.
- [3] H.P Dhar, et al., Performance Study of a Fuel Cell Pt-on-C Anode in Presence of CO and CO₂, and Calculation of Adsorption Parameters for CO Poisoning, *J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology*, 1986, Vol. 133, 6, 1574-1582.
- [4] M. Gil, X. Ji, X. Li, H. Na, J.E. Hampsey, Y. Lu, Direct synthesis of sulfonated aromatic poly(ether ether ketone) proton exchange membranes for fuel cell applications, *J. Membr. Sci.*, 2004, Vol. 234, 75-81.
- [5] A. Taeger, C. Vogel, D. Lehman, W. Lenk, K. Schlenstedt, J. Meir-Haack, Sulfonated multiblock copoly(ether sulfone)s as membrane materials for fuel cell applications, *Macromol. Symp.*, 2004, Vol. 210, 175-184.
- [6] K.C. Brinker, I.M. Robinson, PBI, 1959, USA 2895948.
- [7] F. Wang, T. Chen, J. Xu, Sodium sulfonate-functionalized poly(ether ether ketone)s, *macromol. Chem. Phys.*, 1998, Vol. 199, 1421-1426.
- [8] D.W. Tomlin, A. V. Fratini, M. Hunsaker, W.W. Adams, The role of hydrogen bonding in rigid-rod polymers : the crystal structure of a polybenzobisimidazole model compound, *Polymer*, 2000, Vol. 41, 9003-9010.
- [9] J.B. Rose, Sulphonated polyarylethersulphone copolymers, US Patent 4273903 1981.
- [10] C.M. Bell, R. Deppish, H.J. Folh, Membrane and process for the production thereof, US Patent 5401410 1995.
- [11] P. Genova-Dimitrova, et al. Ionomeric membranes for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC): sulfonated polysulfone associated with phosphatoantimonic acid, *J. Membr. Sci.* 2001, Vol. 185, 1, 59-71.
- [12] J. Kerres, W. Cui, M. Junginger, Development and characterization of crosslinked ionomer membranes based upon sulfinated and sulfonated PSU crosslinked PSU blend membranes by alkylation of sulfinatate groups with dihalogenoalkanes, *J. Membr. Sci.* 1998, Vol. 139, 2, 227-241.
- [13] M. Ueda, et al. Synthesis and characterization of aromatic poly(ether sulfone)s containing pendant sodium sulfonate groups, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. chem.*, 1993, Vol. 31, 4, 853-858.

- [14] F. Wang, et al., Synthesis of highly sulfonated poly(arylene ether sulfone) random (statistical) copolymers via direct polymerization, *Macromol. Symp*, 2001, Vol. 175, 1, 387-396.
- [15] C. Genies, R. Mercier, B. Sillion, N. Cornet, G. Gebel, M. Pineri, *Polymer*, 2001, Vol. 42, 359.
- [16] T. Watari, J. Fang, K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto, T. Hirano, *J. Membr. Sci.*, 2004, Vol. 37, 4961.
- [17] J. Jouanneau, et al. Synthesis of sulfonated polybenzimidazoles from functionalized monomers: Preparation of ionic conducting membranes, *Macromolecules*, 2007, Vol. 40, 983-990.
- [18] D. J. Jones, J. Rosière, Recent advances in the functionalisation of polybenzimidazole and polyetherketone for fuel cell applications, *J. Membr. Sci.*, 2001, Vol. 185, 41-58.
- [19] J.S. Wainright, J.T. Wang, D. Weng, R.F. Savinell, M. Litt, Acid-doped polybenzimidazole : a new polymer electrolyte, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, Vol. 142, 121-123.
- [20] M. Geormezi, V. Deimede, N. Gourdoupi, N. Triantafyllopoulos, S. Neophytides, J.K. Kallitsis, Novel pyridine-based poly(ether sulfones) and their study in high temperature PEM fuel cells, *Macromolecules*, 2008, Vol. 41, 9051-9056.
- [21] M.K. Daletou, N. Gourdoupi, J.K. Kallitsis, Proton conducting membranes based on blends of PBI with aromatic polyethers containing pyridine units, *J. Membr. Sci.* , 2005, Vol. 252, 115-122.
- [22] Mingqiang Li, Keith Scott, Xu Wu, A poly(R1R2R3)-N⁺/H3PO4 composite membrane for phosphoric acid polymer electrolyte membrane fuel cells, *J. Power Sources*, 2009, Vol. 194, 811-814.
- [23] Qingfeng Li, Ronghuan He, Rolf W. Berg, Hans A. Hjuler, Niels J. Bjerrum, Water uptake and acid doping of polybenzimidazoles as electrolyte membranes for fuel cells, *Solid State Ionics*, 2004, Vol. 168, 177-185.
- [24] kelly A. Perry, Glenn A. Eisman, Brian C. Benicewicz, Electrochemical hydrogen pumping using a high-temperature polybenzimidazole (PBI) membrane, *J. Power Sources*, 2008, Vol. 177, 478-484.
- [25] L. Xiao, H. Zhang, T. Jana, E. Scanlon, R. Chen, E.W. Choe, L.S. Ramanathan, S. Yu, B.C. Benicewicz, Synthesis and characterization of pyridine-based polybenzimidazoles for high temperaturepolymer electrolyte membrane fuel cell applications, *Fuel Cells*, 2005, Vol. 5, 287-295.
- [26] L. Xiao, H. Zhang, E. Scanlon, L.S. Ramanathan, E.W. Choe, D. Rogers, T. Apple, B.C. Benicewicz, High-temperature polybenzimidazole fuel cell membrane via a sol-gel process, *Chem. Mater.*, 2005, Vol. 17, 5328-5333.

- [27] Elefterios K. Pefkianakis, Valadoula Deimede, Maria K. Daletou, Nora Gourdoupi, Joannis K. Kallitsis, Novel polymer electrolyte membrane, based on pyridine containing poly(ether sulfone), for application in high-temperature fuel cells, *Macromol. Rapid Commun.*, 2005, Vol. 26, 1724-1728.
- [28] Murat Unlu, Junfeng Zhou, Paul A. Kohl, Anion exchange membrane fuel cells : Experimental comparison of hydroxide and carbonate conductive ions, *Electrochemical and Solid State Letters*, 2009, Vol. 12, B27-B30.
- [29] Koji Matsuoka, Satoshi Chiba, Yasutoshi Iriyama, Takeshi Abe, Masao Matsuoka, Kenji Kikuchi, Zempachi Ogumi, Preparation of anion-exchange membrane by plasma polymerization and its use in alkaline fuel cells, *Thin Solid Films*, 2008, Vol. 516, 3309-3313.
- [30] Chun-Chen Yang, Yingjeng James Li, Shwu-Jer Chiu, Kuo-Tong Lee, Wen-Chen Chien, Ching-An Huang, A direct borohydride fuel cell based on poly(vinyl alcohol)/hydroxyapatite composite polymer electrolyte membrane, *J. Power Sources*, 2008, Vol. 184, 95-98.
- [31] Romain Jamard, Antoine Latour, Jeremie Salomon, Philippe Capron, Audrey Martinent-Beaumont, Study of fuel efficiency in a direct borohydride fuel cell, *J. Power Sources*, 2008, Vol. 176, 287-292.
- [32] Haiying Qin, Zixuan Liu, Yanfeng Guo, Zhoupeng Li, The affect of membranes on the cell performance when using alkaline borohydride-hydrazine solutions as the fuel, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010, Vol. 35, 2868-2871.
- [33] K. Scott, A.K. Shukla, C.L. Jackson, W.R.A. Meuleman, A mixed-reactants solid-polymer-electrolyte direct methanol fuel cell, *J. Power Sources*, 2004, Vol. 126, 67-75.
- [34] M.A. Abdel Rahim, R.M. Abdel Hameed, M.W. Khalil, Nickel as a catalyst for the electro-oxidation of methanol in alkaline medium, *J. Power Sources*, 2004, Vol. 134, 160-169.
- [35] Laura A. Rusch Salazar, Paul D. Bloom, Valerie V. Sheares, Synthesis of functional poly(arylene phosphine oxide)s, *Polymer*, 2001, Vol. 42, 591-592.
- [36] Shuang Gu, Rui Cai, Ting Luo, Zhongwei Chen, Minwei Sun, Yan Liu, Gaohong He, Yushan Yan, A soluble and highly conductive ionomer for high-performance hydroxide exchange membrane fuel cells, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, Vol. 48, 6499-6502.
- [37] E.B. Trostyanskaya, S.B. Makarova, Anion-exchange resins in the class of onium compounds, *Zhurnal prikladnoi khimii (Sankt-peterburg, Russian Federation)*, 1966, Vol. 39, 1754-1760.
- [38] Violeta Neagu, I. Bunia, I. Plesca, Ionic polymers VI. Chemical stability of strong base anion exchangers in aggressive media, *Polymer degradation and Stability*, 2000, Vol. 70, 463-468.
- [39] Jin-Soo Park, Seok-Hee Park, Sung-Dae Yim, Young-Gi Yoon, Won-Yong Lee, Chang-Soo Kim, Performance of solid alkaline fuel cells employing anion-exchange membranes, *J. Power Sources*, 2008, Vol. 178, 620-626.

- [40] Bernd Bauer, Heiner Strathmann, Franz Effenberger, Anion-exchange membranes with improved alkaline stability, *Desalination*, 1990, Vol. 79, 125-144.
- [41] D. Stoica, L. Ogier, L. Akrou, F. Alloin, J-F. Fauvarque, Anionic membrane based on polyepichlorhydrin matrix for alkaline fuel cell : Synthesis, physical and electrochemical properties, *Electrochimica Acta*, 2007, Vol. 53, 1596-1603.
- [42] Ashok K. Pandey, A. Goswami, Debasis Sen, S. mazumder, Ronald F. Childs, Formation and characterization of highly crosslinked anion-exchange membranes, *J. Membr. Sci.* , 2003, Vol. 217, 117-130.
- [43] E. Agel, J. Bouet, J. F. fauvarque, Characterization and use of anionic membranes for alkaline fuel cells, *Journal of Power Sources*, 2001, Vol. 101, 267-274.
- [44] C. Iojoiu, F. Chabert, M. Maréchal, N.El. Kissi, J. Guindet, J.-Y. Sanchez, From polymer to membrane elaboration a global approach of fuel cell polymeric electrolytes, *J. Power Sources*, 2006, Vol. 153, 198-209.
- [45] Ming Hu, Eli M. Pearce, T. K. Kwei, Modification of polybenzimidazole : Synthesis and thermal stability of poly(N1-Methylbenzimidazole) and Poly (N1,N3-Dimethylbenzimidazolium) salt, *J. polym. Sci.* ,1993, Vol. 31, 553-561.
- [46] Hongying Hou, Gongquan Sun, Ronghuan He, Baoying Sun, Wei Jin, He Liu, Qin Xin, Alkali doped polybenzimidazole membrane for alkaline direct methanol fuel cell, *International journal of hydrogen energy*, 2008, Vol. 33, 7172-7176.
- [47] Guigui Wang, Yiming Weng, Deryn Chu, Rongrong Chen, Dong Xie, Developing a polysulfone-based alkaline anion exchange membrane for improved ionic conductivity, *J. Membr. Sci.* , 2009, Vol. 332, 63-68.
- [48] Mingli Guo, Jun Fang, Hankun Xu, Wei Li, Xiaohuan Lu, Chunhua Lan, Kunyuan Li, Synthesis and characterization of novel anion exchange membranes based on imidazolium-type ionic liquid for alkaline fuel cells, *J. Membr. Sci.* , 2010, Vol. 362, 97-104.
- [49] Y. Wan, KAM. Creber, B. Peppley, VT. Bui, E. Halliop, New solid polymer electrolyte membranes for alkaline fuel cells, *Polym. Int.*, 2005, Vol. 54, 5-10.
- [50] Ying Wan, Brant Peppley, Katherine A.M. Creber, V. Tam Bui, Anion-exchange membranes composed of quaternized-chitosan derivatives for alkaline fuel cells, *J. Power Sources*, 2010, Vol. 195, 3785-3793.
- [51] P. Zschocke, D. Quellmalz, Novel ion exchange membranes based on an aromatic polyethersulfone, *J. Membr. Sci.* , 1985, Vol. 22, 325-332.
- [52] Junfeng Zhou, Murat Unlu, Jose A. Vega, Paul A. Kohl, Anionic polysulfone ionomers and membranes containing fluorenyl groups for anionic fuel cells, *J. Power Sources*, 2009, Vol. 190, 285-292.

- [53] Guigui Wang, Yiming Weng, Deryn Chu, Rongrong Chen, Dong Xie, Developing a polysulfone-based alkaline anion exchange membrane for improved ionic conductivity, *J. Membr. Sci.* , 2009, Vol. 332, 63-68.
- [54] Junhua Wang, Shenghai Li, Suobo Zhang, Novel hydroxide-conducting polyelectrolyte composed of an poly(arylene ether sulfone) containing pendant quaternary guanidinium groups for alkaline fuel cell applications, *Macromolecules*, 2010, Vol. 43, 3890, 3896.
- [55] L. Li, Y. Wang, Quaternized polyethersulfone Cardo anion exchange membranes for direct methanol alkaline fuel cells, *J. Membr. Sci.*, 2005, Vol. 262, 1-4.
- [56] Ying Xiong, Qing Lin Liu, Qing Hua Zeng, Quaternizes cardo polyetherketone anion exchange membrane for direct methanol alkaline fuel cells, *J. Power sources*, 2009, Vol. 193, 541-546.
- [57] Qiang Zhang, Qifeng Zhang, Junhua Wang, Suobo Zhang, Shenghai Li, Synthesis and alkline stability of novel cardo poly(aryl ether sulfone)s with pendent quaternary ammonium aliphatic side chains for anion exchange membranes, *Polymer*, 2010, Vol. 51, 5407-5416.
- [58] Qiang Zhang, Qifeng Zhang, Suobo Zhang, Shenghai Li, Synthesis and characterization of sulfonated poly(aryl ether sulfone) containing pendent quaternary ammonium groups for proton exchange membranes, *J. Membr. Sci.* , 2010, Vol. 354, 23-31.
- [59] AC. Cope, ER. Trumbull, Olefins from amines: the Hofmann elimination reaction and amine oxide pyrolysis, *Org. Reac.* (Arthur C. Cope, editor), 1960, Vol.11, 317-493.
- [60] JH.Hao, C. Chen, L. Li, L. Xu, W. jiang, preparation of solvent-resistant anion-exchange membranes, *Desalination*, 2000, Vol.129, 15-22.
- [61] Gab-Jin Hwang, Haruhiko Ohya, Preparation of anion-exchange membrane based on block copolymers Part 1. Amination of the chloromethylated copolymers, *J. Membr. Sci.* , 1998, Vol. 140, 195-203.
- [62] Junhua Wang, Jing Wang, Shenghai Li, Suobo Zhang, Poly(arylene ether sulfone)s ionomers with pendant quaternary ammonium groups for alkaline anion exchange membranes: Preparation and stability issues, *J. Membr. Sci.* , 2011, Vol. 368, 246-253.
- [63] Jun Fang, Pei Kang Shen, Quaternized poly(phthalazinon ether sulfone ketone) membrane for anion exchange membrane fuel cells, *J. Membr. Sci.* , 2006, Vol. 285, 317-322.
- [64] Xi Gao Jian, Chun Yan, Hua Min Zhang, Shou Hai Zhang, Cheng Liu, Ping Zhao, Synthesis and characterization of quaternized poly(phthalazinone ether sulfone ketone) for anion-exchange membrane, *Chinese Chem. Lett.* , 2007, Vol. 18, 1269-1272.
- [65] Xu Tongwen, F. F. Zha, Fundamental studies on a nex series of anion exchange membranes : effect of simultaneous amination-crosslinking processes on membranes ion-exchange capacity and dimensional stability, *J. Membr. Sci.* , 2002, Vol. 199, 203-210.

[66] Shaoling Zhang, Tongwen Xu, Cuiming Wu, Synthesis and characterizations of novel, positively charged hybrid membranes from poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide), J. Membr. Sci. , 2006, Vol. 269, 142-151.

[67] Shaoling Zhang, Cuiming Wu, Tongwen Xu, Ming Gong, Xiaolong Xu, Synthesis and characterizations of anion exchange organic-inorganic hybrid materials based on poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO), J. Solid State Chem. , 2005, Vol. 178, 2292-2300.

[68] O. Brylev, F. Alloin, M. Duclot, J.-L. Souquet, J.-Y. Sanchez, New family of anion conducting polymers: synthesis and characterization, Electrochimica Acta, 2003, Vol. 48, 1953-1959.

I INTRODUCTION.....	51
II SYNTHESE DES MONOMERES COMPORTANT UNE FONCTION AMINE TERTIAIRE	52
II-1 Synthèse et caractérisation du 2-(4-N,Ndiméthylamino)phényle 1-4 di hydroxy Benzene (DMAPDHB)	52
II-2 Synthèse et caractérisation du 2-(4-(diméthylamino)benzyl)1-4 dihydroxy benzene (DMABDHB).....	55
II-3 Synthèse et caractérisation du 2-benzyl 1-4 dihydroxy benzene (BDHB).....	56
II-3-1 Réaction modèle entre le 2-benzylbenzene-1,4-diol et la fluorobenzophénone	58
II-4 Synthèse et caractérisation du 1,1-bis (4-hydroxyphenyl)-1-(4-N,N- diméthylamino)phenyl-2,2,2-trifluoroethane (BPDMAP3F).....	60
Pour réaliser la synthèse de ce bisphénol, une voie de synthèse en deux étapes a été adoptée.	60
II-4-1 Synthèse du 4 N,N diméthylaminophényl-trifluorométhyl cétone (DMAP3FMC)	60
II-4-2 Synthèse du composé BPDMAP3F	63
III SYNTHESE DE POLYSULFONES PORTEURS DE FONCTIONS AMINE TERTIAIRE	65
III-1 Synthèse de polysulfones à partir de DFDPS/BPA/DMAPDHB	65
III-2 Synthèse de polysulfones à partir de DCIDPS/BPA/BPDMAP3F	66
III-3 Caractérisation des polysulfones PS-BPA / DHB et PS- BPA / BP3F.....	67
III-3-1 Caractérisation structurale des polymères par RMN	67
III-3-2 Détermination du taux d'incorporation des fonctions diméthylamino	68
III-3-3 Détermination des masses molaires des polymères.....	69
III-4 Caractérisation thermique des polymères	70
III-4-1 Analyse thermogravimétrique des polymères	71
III-4-2 Analyse calorimétrique différentiel des polymères	72
IV SYNTHESE DE POLYSULFONES PORTEURS DE FONCTIONS AMMONIUM.....	73
IV-1 Caractérisation thermique des polysulfones porteurs de fonctions ammonium	75
V CONCLUSION	81
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	82

I Introduction

Ce premier chapitre, qui concerne les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse, traite de la synthèse de polymères aromatiques porteurs de fonctions ammonium liées directement à un noyau aromatique et de leur caractérisation physico chimique. Contrairement à ce que l'on a vu dans la partie bibliographique, l'élaboration de ces polymères ne se fera pas par post-modification du polymère, approche couramment utilisée, mais par polymérisation de monomères contenant dans leur structure un motif amine tertiaire précurseur de la fonction ammonium. Cette stratégie de synthèse a été préférée car elle offre, en général, un meilleur contrôle du taux de groupes fonctionnels que l'on cherche à adjoindre au polymère.

Pour cela, il a été nécessaire dans un premier temps de synthétiser des monomères contenant dans leur structure des groupes diméthylamino. Ainsi, trois composés différents présentant ce type de fonction ont été synthétisés. Par la suite la polymérisation a été effectuée à l'aide de deux précurseurs qui sont le bisphénol A et un monomère aromatique dihalogéné.

II Synthèse des monomères comportant une fonction amine tertiaire

II-1 Synthèse et caractérisation du 2-(4-diméthylaminophényl)-1,4 dihydroxybenzène (DMPDHB)

La synthèse du DMPDHB s'opère en deux temps. La première étape correspond à l'addition du diazonium de la 4-diméthylaminobenzèneamine sur la benzoquinone. La phénylbenzoquinone, obtenue par cette réaction, est alors réduite pour donner le composé attendu.

La transformation du 4-diméthylaminobenzèneamine (Figure 1) en son sel de diazonium s'opère en présence d'acide nitreux et d'un acide fort comme l'acide chlorhydrique (voir schéma 1 ^{[1],[2],[3]}). Le cation nitrosonium ainsi formé est une espèce très réactive.

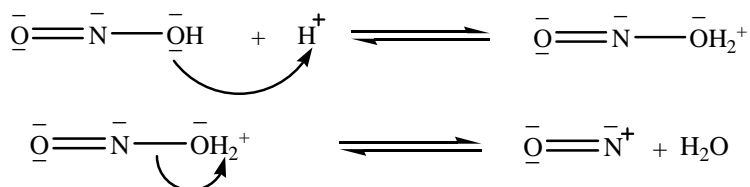


Schéma 1 : Formation du cation nitrosonium

Comme le composé aminé que nous avons utilisé est une amine aromatique, son sel de diazonium est relativement stable, peut être manipulé sans risque dans des conditions de température modérées. Cette stabilité peut s'expliquer par l'effet de résonance comme le montre le schéma suivant :

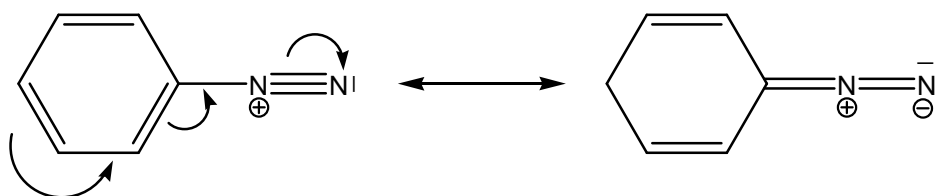


Schéma 2 : Sel de diazonium

La réduction de la benzoquinone modifiée s'opère en présence d'hydrogène et de palladium sur charbon comme catalyseur (Figure 1). On obtient une poudre noire avec un rendement de

réaction de 95%. Ce composé a été purifié par chromatographie sur colonne de silice puis recristallisé dans un mélange eau/méthanol.

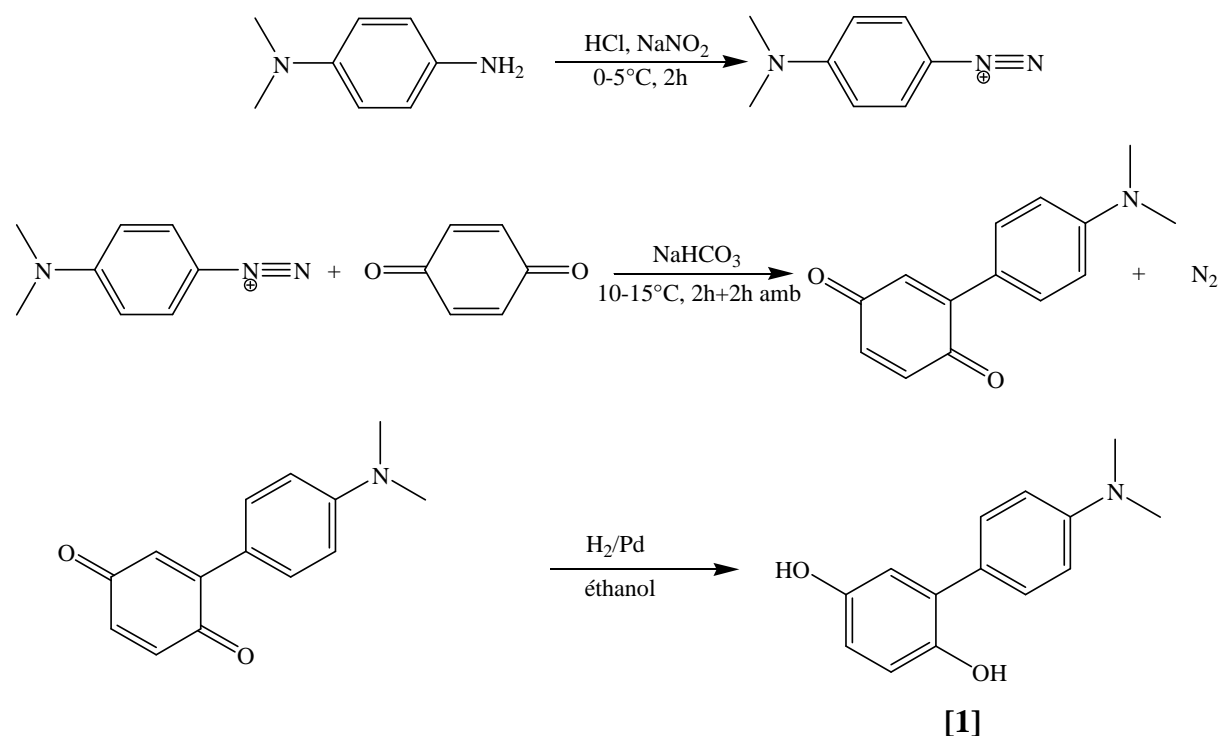


Figure 1 : Schéma de synthèse du DMAPDHB

Le produit isolé a été caractérisé par RMN ^1H et ^{13}C dont les spectres sont reportés figure 2. En ce qui concerne le spectre du proton, on observe bien dans deux zones spectrales différentes des pics de résonance qui confirment la formation du composé attendu selon le schéma réactionnel utilisé et présenté ci-dessus. En effet, à 8,5-8,6 ppm apparaissent deux pics qui correspondent aux deux protons phénoliques et à 2,9 ppm apparaît un pic singulet relatif aux protons CH_3 du motif diméthylamino. Par ailleurs le rapport des intégrales de chaque pic ou massif de pics est cohérent avec le nombre de protons du composé souhaité. Quant au spectre ^{13}C , chaque carbone des deux noyaux aromatiques a pu être distinctement identifié sur le spectre entre 110 et 155 ppm. Par contre celui correspondant aux groupes méthyle n'a pas pu être localisé précisément car il se superpose avec ceux du solvant deutéré utilisé, le DMSO-d_6 (figure 3).

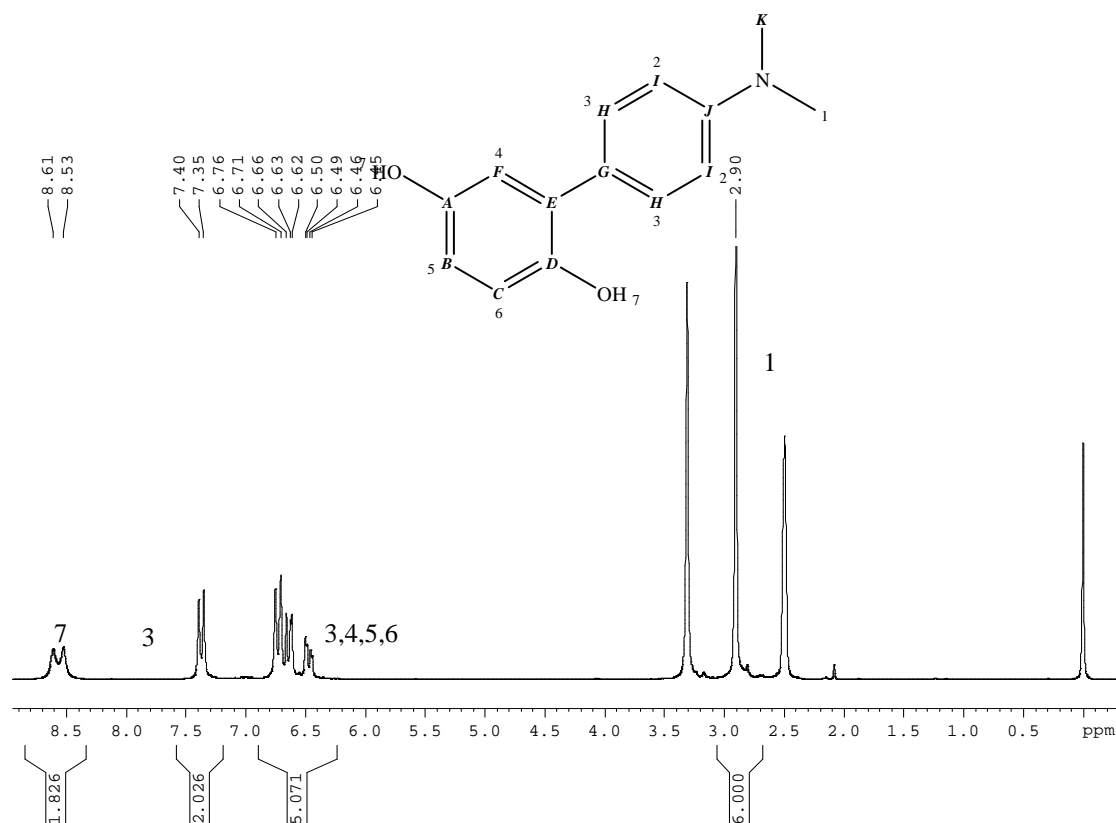


Figure 2 : Spectre RMN proton du composé DMAPDHB dans le DMSO-d_6

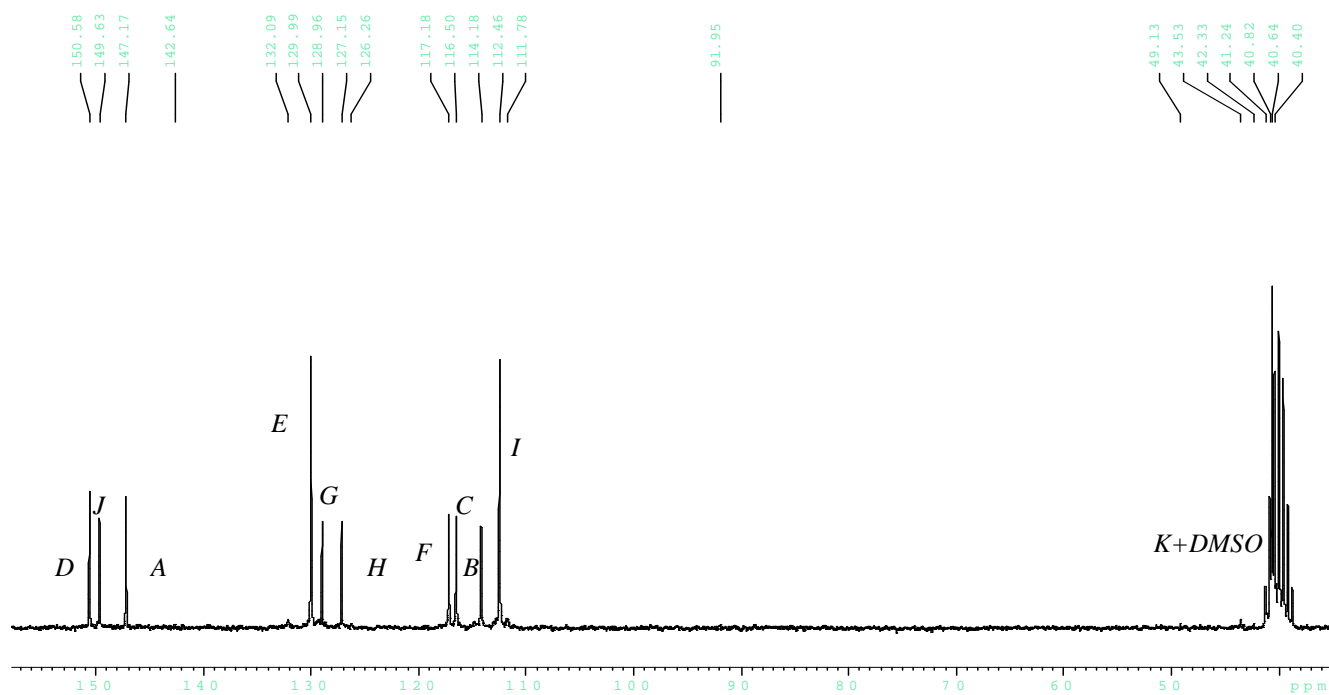


Figure 3 : Spectre RMN ^{13}C du composé DMAPDHB dans le DMSO-d_6

II-2 Synthèse et caractérisation du 2-((4-N,Ndiméthylamino)benzyl)1-4 dihydroxybenzène (DMABDHB)

Le schéma de synthèse retenu (voir figure 4) pour préparer le DMABDHB comprend une seule étape. La réaction mise en jeu est de type aldol entre un aldéhyde aromatique et une dicétone cyclique aliphatique. Le produit intermédiaire formé est une dicétone α,β insaturée qui selon un réarrangement intra moléculaire se transforme en bis phénol. Cette réaction s'opère en présence d'un sel de lithium^{[4],[5]}. Dans notre cas, les deux réactifs sont le 4-diméthylaminobenzaldéhyde et la 1,4-cyclohexanedione. Le produit obtenu se présente sous la forme d'une poudre noire. Le rendement de la réaction après purification n'est que de 20%.

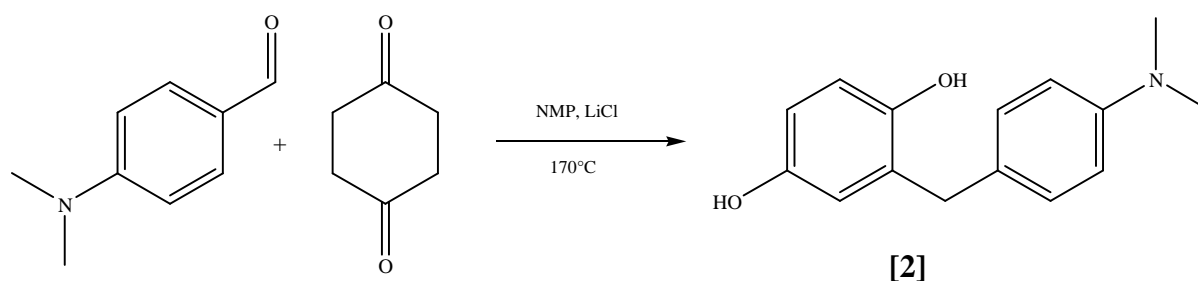


Figure 4 : Schéma de synthèse du composé DMABDHB

Le composé isolé a été caractérisé par RMN du proton. Comme on peut le voir figure 5, le nombre de pics observés est plus important que celui attendu. En effet, si on identifie bien les pics caractéristiques de notre produit, le pic large à 8.5-8.6 ppm correspondant aux protons phénol, les pics à 6.4, 6.6 et 7 ppm correspondants aux 7 protons aromatiques, le pic à 3.8 ppm correspondant aux protons du CH₂ biphenyle et le pic à 2.8 ppm correspondant aux protons des motifs diméthylamino, on constate la présence de pics supplémentaires dans la zone 2 à 4 ppm mais aussi dans celle entre 6 et 8 ppm.

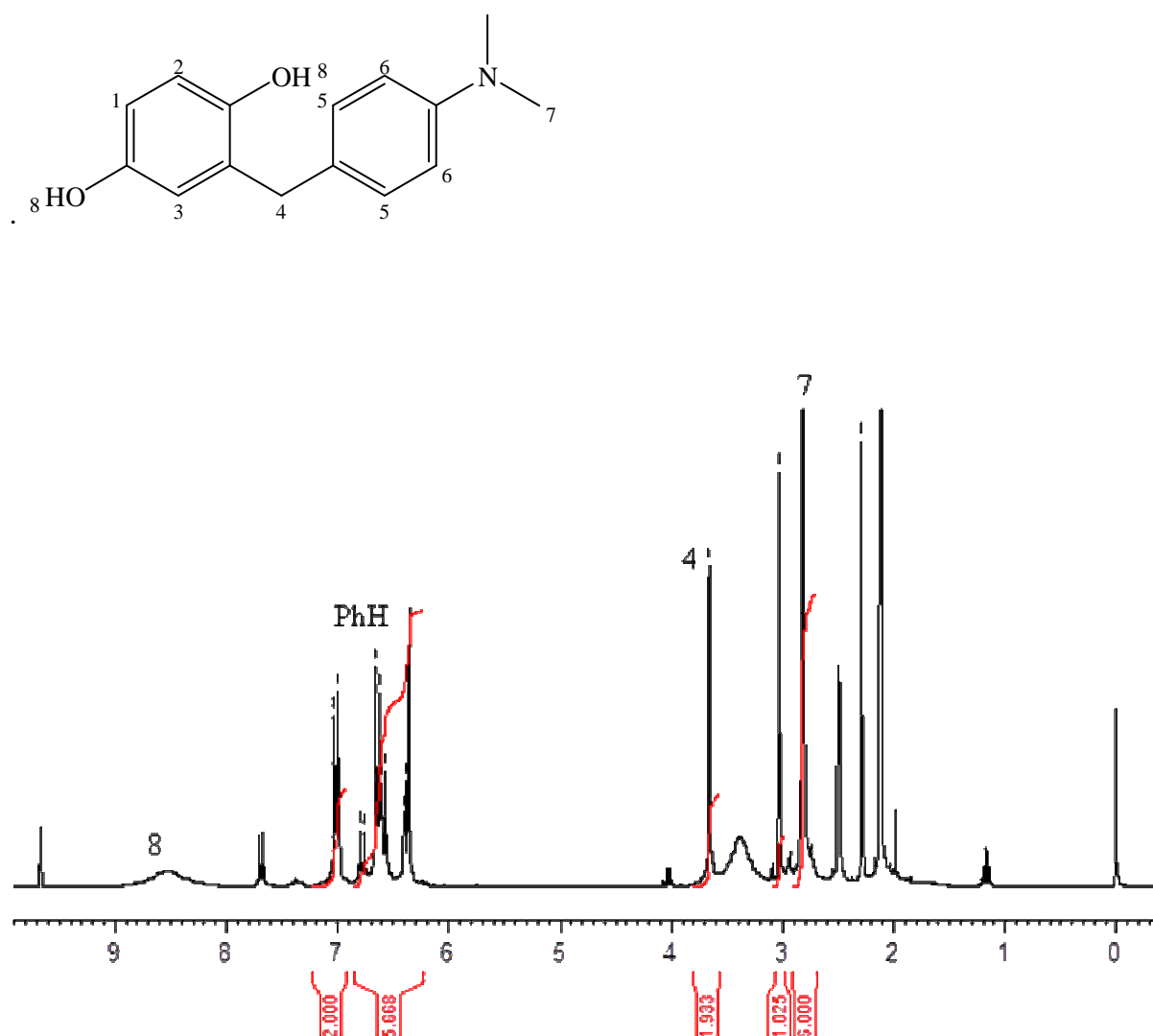


Figure 5 : Spectre RMN¹H du composé DMABDHB dans le DMSO-d₆

Différentes méthodes de purification ont été essayées pour parvenir à isoler ce composé. Malheureusement, elles n'ont pas permis de l'obtenir avec une pureté suffisante pour l'utiliser comme monomère et par voie de conséquence il n'a pas été retenu pour la préparation de polymères.

II-3 Synthèse et caractérisation du 2-benzyl 1-4 dihydroxy benzène (BDHB)

En parallèle des travaux précédents, la synthèse du 2-benzylbenzène-1,4-diol a été réalisée dans le but d'effectuer une étude modèle pour évaluer l'effet du motif benzylique sur la réactivité des fonctions phénoliques dans un processus réactionnel de type S_NAr comme celui mis en jeu lors de la synthèse de nos polymères discutée dans le paragraphe suivant. Le

BDHB est préparé de la même manière que le DMABDHB présenté dans le paragraphe II-2. Dans le cas présent, les réactifs sont le benzaldéhyde et la 1,4-cyclohexanedione. Contrairement au cas du DMABDHB, la purification de ce composé a été effectuée sans difficulté.

La structure du composé recherché a été confirmée par une analyse RMN. Ainsi le spectre du proton reporté figure 6 est conforme à la structure du produit attendu. En dehors des pics relatifs aux protons aromatiques dans la zone 6,3-7,5 ppm, on observe bien le singulet à 3,8 ppm correspondant aux protons du motif CH₂ ainsi que les deux pics caractéristiques des protons des fonctions phénol à 8,5 et 8,6 ppm.

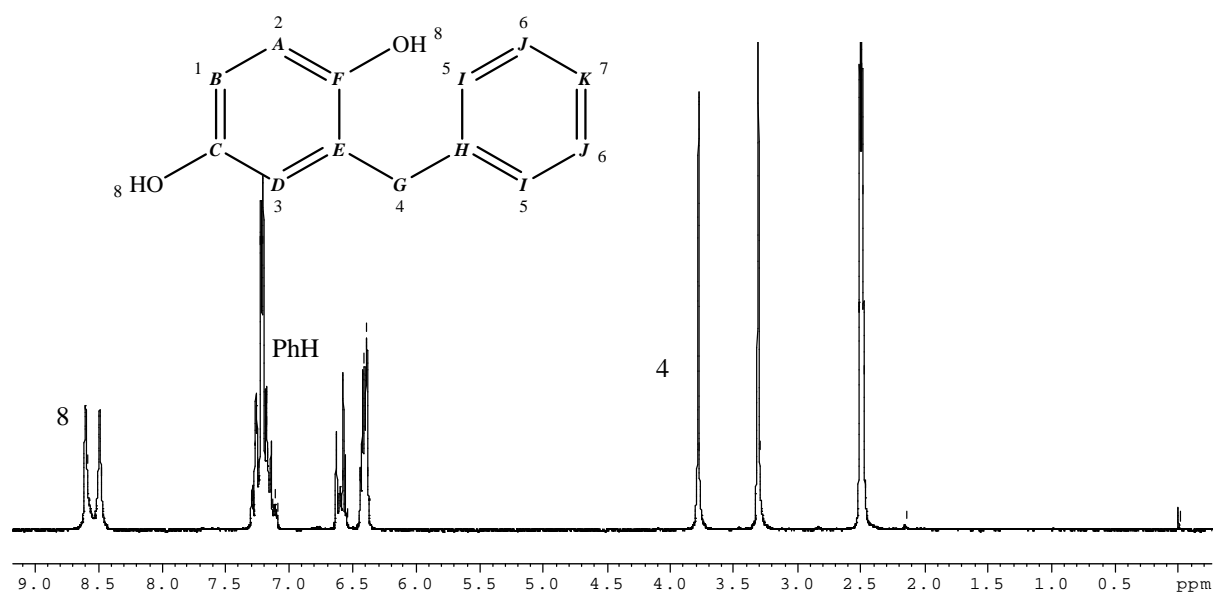


Figure 6 : Spectre RMN¹H du composé BDHB dans le DMSO-d₆

Le spectre DEPT 135 permet également d'identifier clairement le carbone du motif CH₂ élément de liaison entre les cycles aromatiques. En effet le pic caractéristique du carbone du groupement CH₂ apparaît à 35 ppm (voir figure 7).

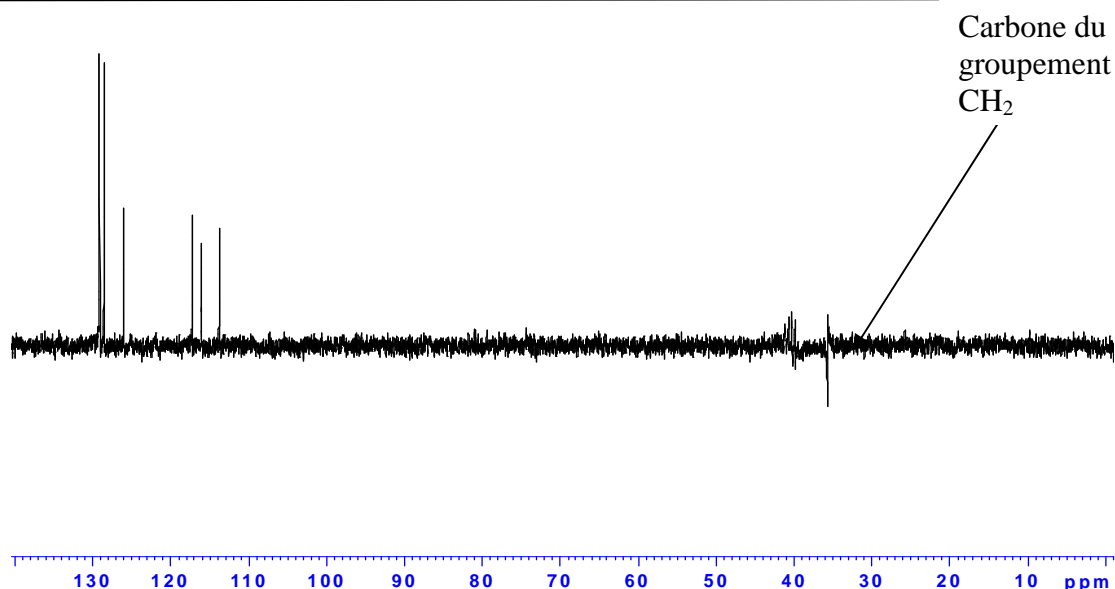


Figure 7 : Spectre RMN ^{13}C et DEPT 135 du composé BDHB

II-3-1 Réaction modèle entre le 2-benzylbenzène-1,4-diol et la fluorobenzophénone

Une étude modèle a été envisagée pour évaluer le comportement d'un monomère bisphénol porteur d'un motif benzylique lors d'une réaction de condensation de type $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ utilisée pour la synthèse de nos polymères. Il s'agit d'une réaction de condensation entre le BDHB et la fluorobenzophénone comme illustré Figure 8. Les conditions de la réaction ont été choisies pour être relativement proches de celles utilisées pour la préparation des polymères.

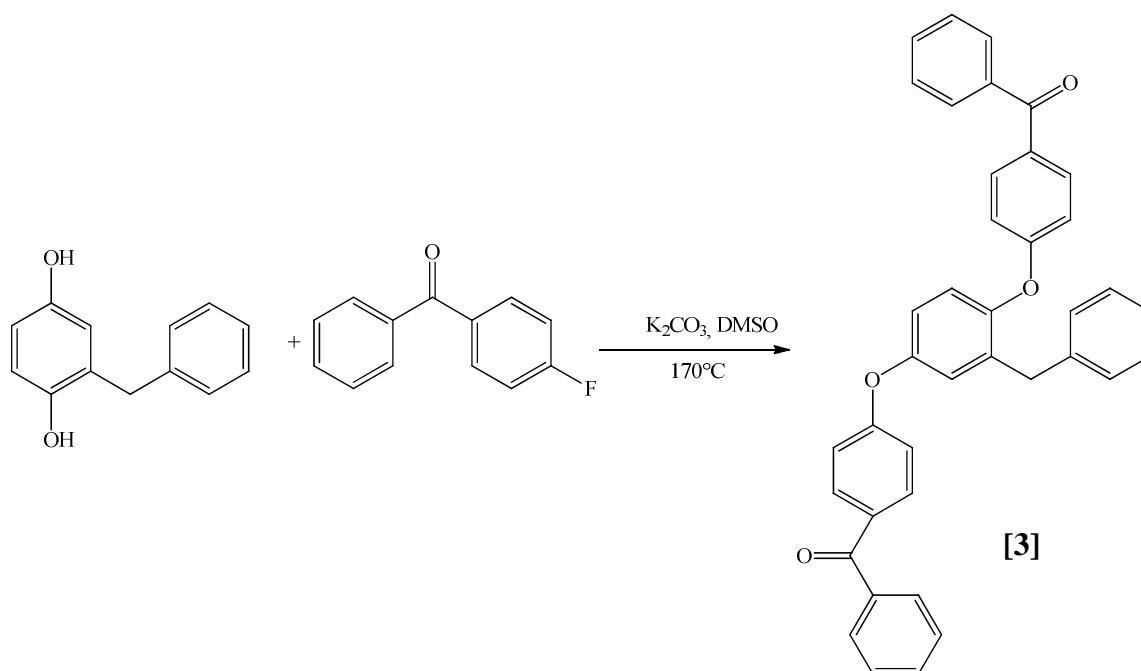


Figure 8 : Schéma de la réaction modèle

En suivant l'évolution de cette réaction par RMN¹⁹F, on a pu constater qu'au bout de trois heures de réaction, le signal du fluor relatif à la fluorobenzophénone avait totalement disparu, signifiant une conversion totale de ce composé. Si, sur la base de cette analyse, on pouvait considérer que la réactivité de ce type de monomère ne semblait pas être affectée par la présence du motif benzylique, l'analyse du produit obtenu par RMN¹H a conduit à une toute autre interprétation. En effet l'intensité du pic correspondant aux protons des motifs CH₂ est bien trop faible par rapport à ceux des protons aromatiques pour considérer que le spectre est celui du composé modèle attendu. L'analyse du DEPT 135 confirme d'ailleurs cette observation (Figure 9). Sans pouvoir faire une analyse fine des spectres, on peut considérer qu'il y a formation de plusieurs produits. Pour tenter de mieux comprendre le processus réactionnel entre les deux composés, une analyse HPLC/MS du produit isolé a été effectuée. Les résultats obtenus ont confirmé la présence de plusieurs structures autres que celle attendue. En effet, on observe sur le spectre de masse des pics à m/z=560 g/mol, m/z= 742 g/mol qui pourraient correspondre à des produits issus de la réaction entre la fluorobenzophénone et le groupe CH₂ du motif benzylique. L'ensemble de ces résultats a ainsi mis en évidence l'existence d'une réaction secondaire qui signifie l'exclusion de ce type de monomère pour la préparation de polysulfones. Le caractère acide d'au moins un des protons du groupe CH₂ est certainement la cause de cette réaction inattendue.

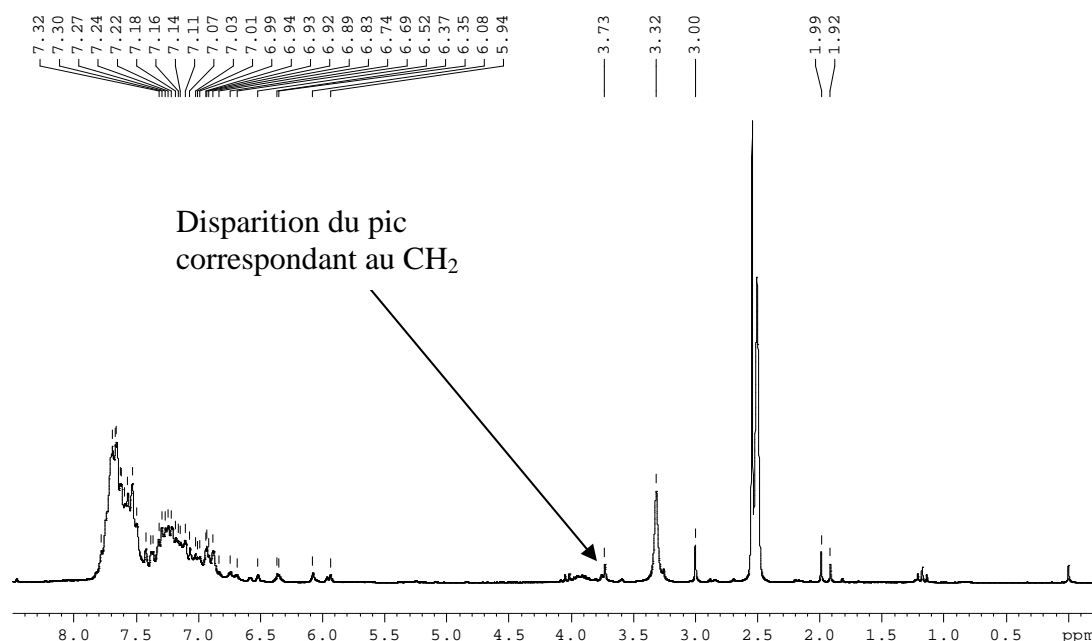


Figure 9 : Spectre RMN proton du composé issu de la réaction modèle dans le solvant DMSO-d₆

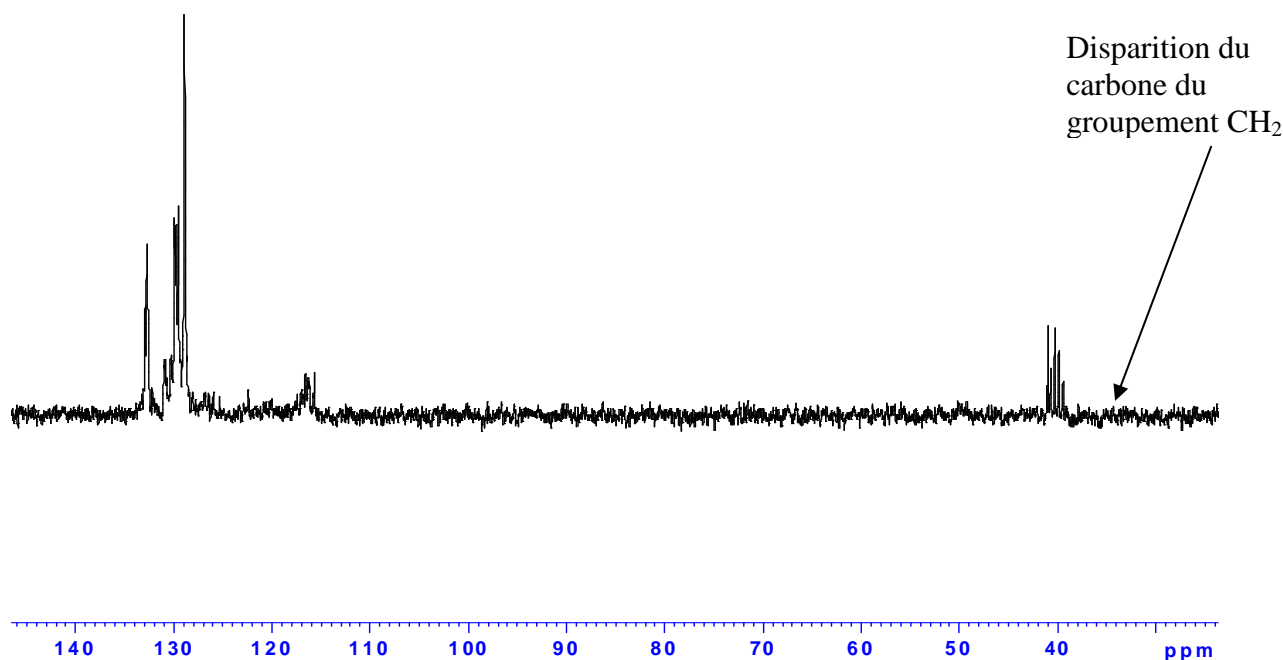


Figure 10 : Spectre DEPT 135 du composé de la réaction modèle

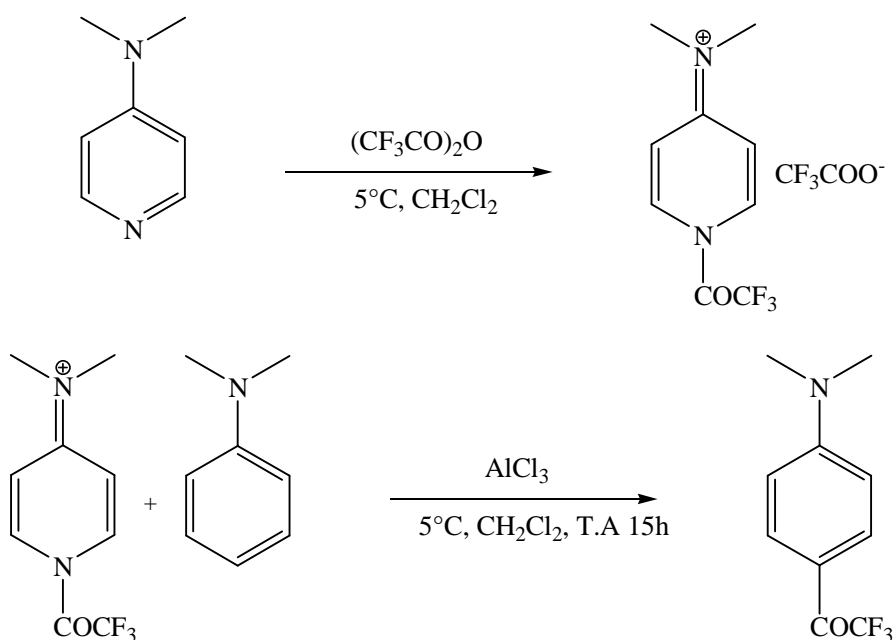
II-4 Synthèse et caractérisation du 1,1-bis (4-hydroxyphényl)-1-(4-diméthylaminophényl)-2,2,2-trifluoroéthane (BPDMAP3F)

Pour réaliser la synthèse de ce bisphénol, une voie de synthèse en deux étapes a été adoptée.

La première correspond à une réaction de Friedel et Crafts. Quant à la seconde, elle implique le couplage entre le phénol et le composé cétonique issu de la première étape.

II-4-1 Synthèse de la 4-diméthylaminophényl-trifluorométhyl cétone (DMAP3FMC)

La synthèse de la DMABP3FMC implique deux réactifs qui sont l'anhydride trifluoro acétique et la N,N-diméthylaniline^{[6],[7]}. Parmi les différents acides de Lewis possibles pour catalyser cette réaction, le trichoroaluminium (AlCl_3) a été préféré. Le rôle de la 4-diméthylaminopyridine permet d'accroître la réactivité du motif trifluorométhylcétone (voir Figure 11). A l'issue de la réaction réalisée dans des conditions douces, on obtient un produit jaune avec un rendement de 90%. Ce composé intermédiaire a été purifié par recristallisation dans l'éthanol.

**Figure 11 : schéma réactionnel du DMAP3FMC**

La structure de ce composé intermédiaire a été analysée par RMN ^1H , ^{13}C et ^{19}F . En ce qui concerne le spectre du proton, on observe bien les pics attendus : deux doublets dans la zone caractéristique des protons aromatiques entre 6.7 et 7.2 ppm et un singulet à 2.88 ppm correspondant aux 6 protons du motif diméthylamino. En ce qui concerne le spectre ^{13}C , les pics observés ont pu être attribués aux différents carbones de la molécule (voir figure 13). Quant au spectre ^{19}F , on n'observe qu'un seul pic à -69 ppm caractéristique du CF_3 .

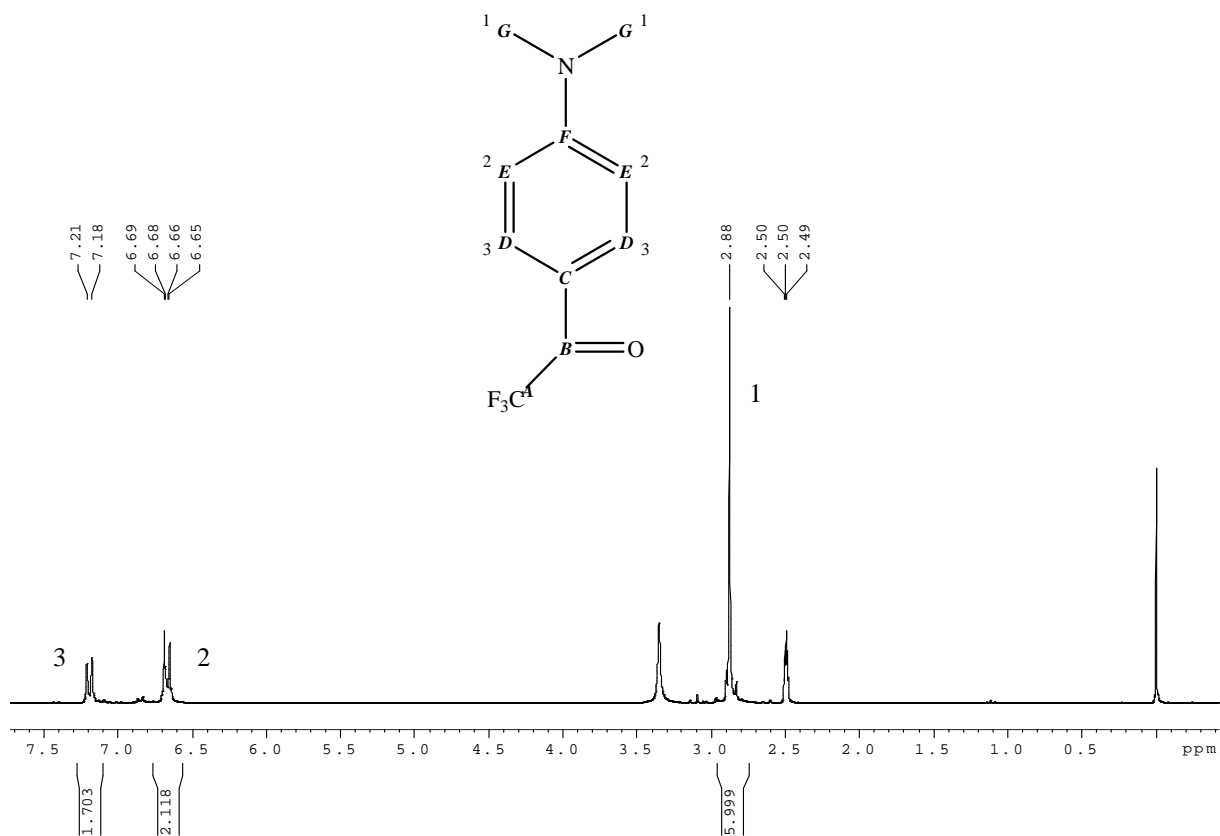


Figure 12 : Spectre RMN proton du composé DMAP3FMC

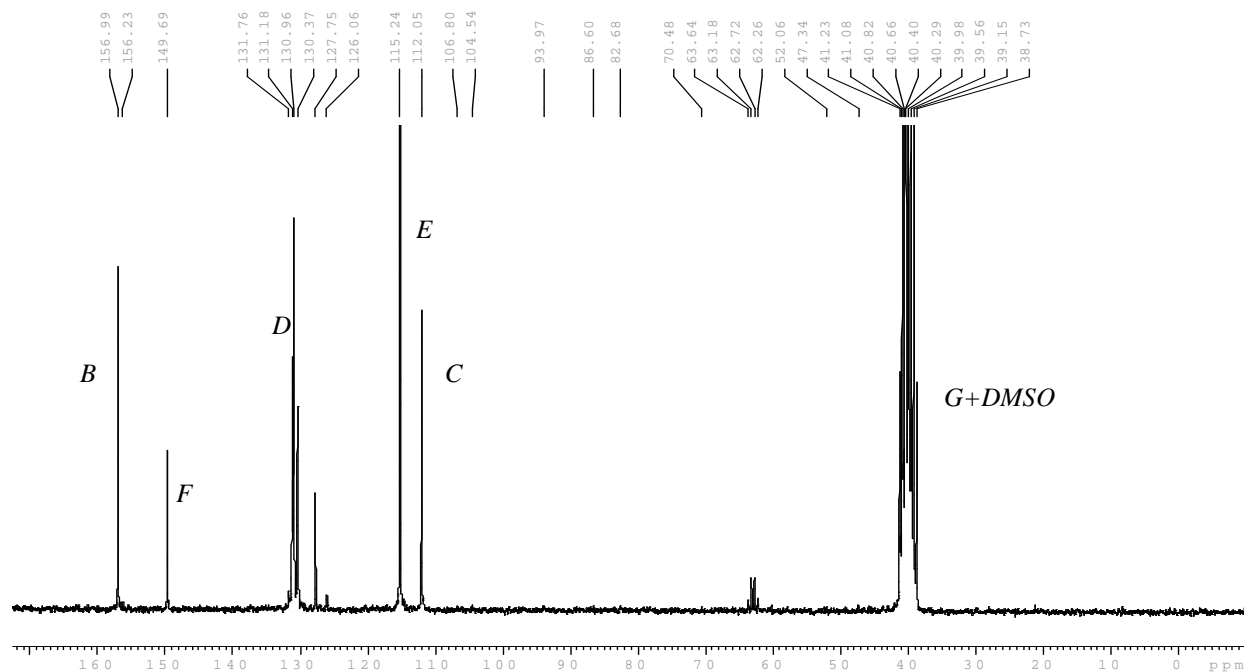


Figure 13 : Spectre RMN ^{13}C du composé DMAP3FMC

II-4-2 Synthèse du composé BPDMAP3F

Ce composé de type bisphénol a été obtenu en faisant réagir le produit intermédiaire DMAP3FMC avec le phénol en présence d'acide trifluorométhanesulfonique^[8] (voir Figure 14). Au cours de la réaction, le bisphénol formé précipite dans le milieu réactionnel. Le rendement de la réaction est de 85%. En dernier lieu, le composé isolé subi un lavage au dichlorométhane pour éliminer le phénol résiduel.

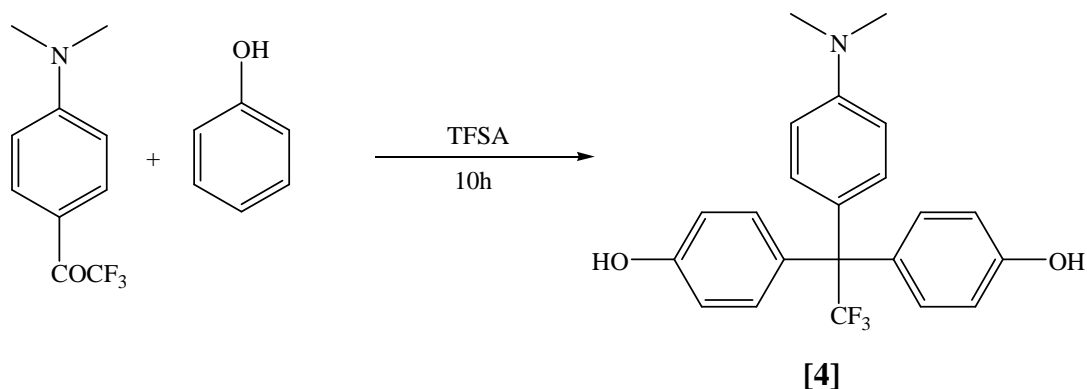


Figure 14 : schéma de synthèse du composé BPDMAP3F

Le composé ainsi obtenu a été ensuite analysé par RMN¹H et ¹³C (Figure 15 et 16). L'analyse des spectres confirme la structure attendue. Sur le spectre proton, on observe bien un pic à 9.56 ppm dû aux protons des fonctions phénol, un massif de pics entre 6.6 et 6.9 ppm correspondant aux protons aromatiques et un pic singulet à 2.87 relatif aux protons des motifs diméthylamino. Par ailleurs, le rapport des intégrales est bien de 2/12/6 protons. Concernant le spectre ¹³C chaque pic a pu être identifié par rapport aux carbones du composé attendu.

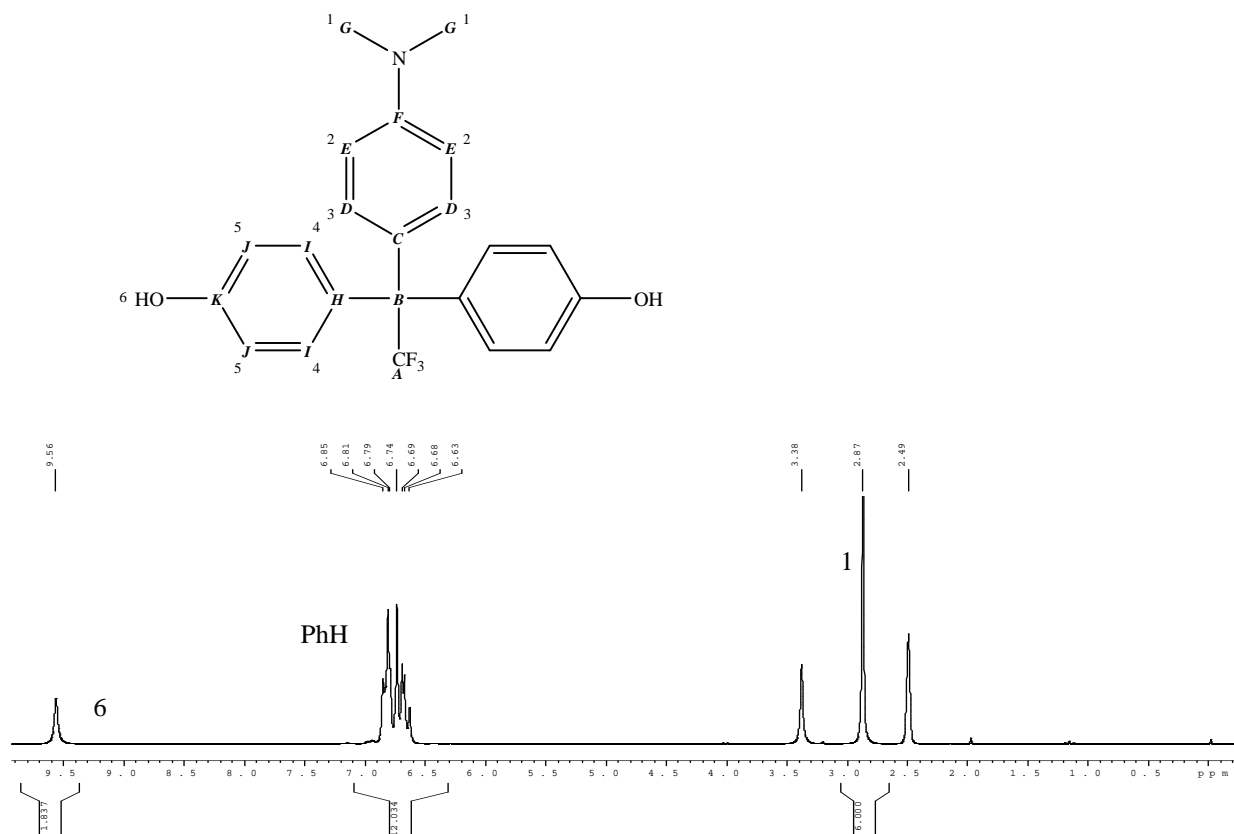


Figure 15 : Spectre RMN proton du monomère BPDMAP3F

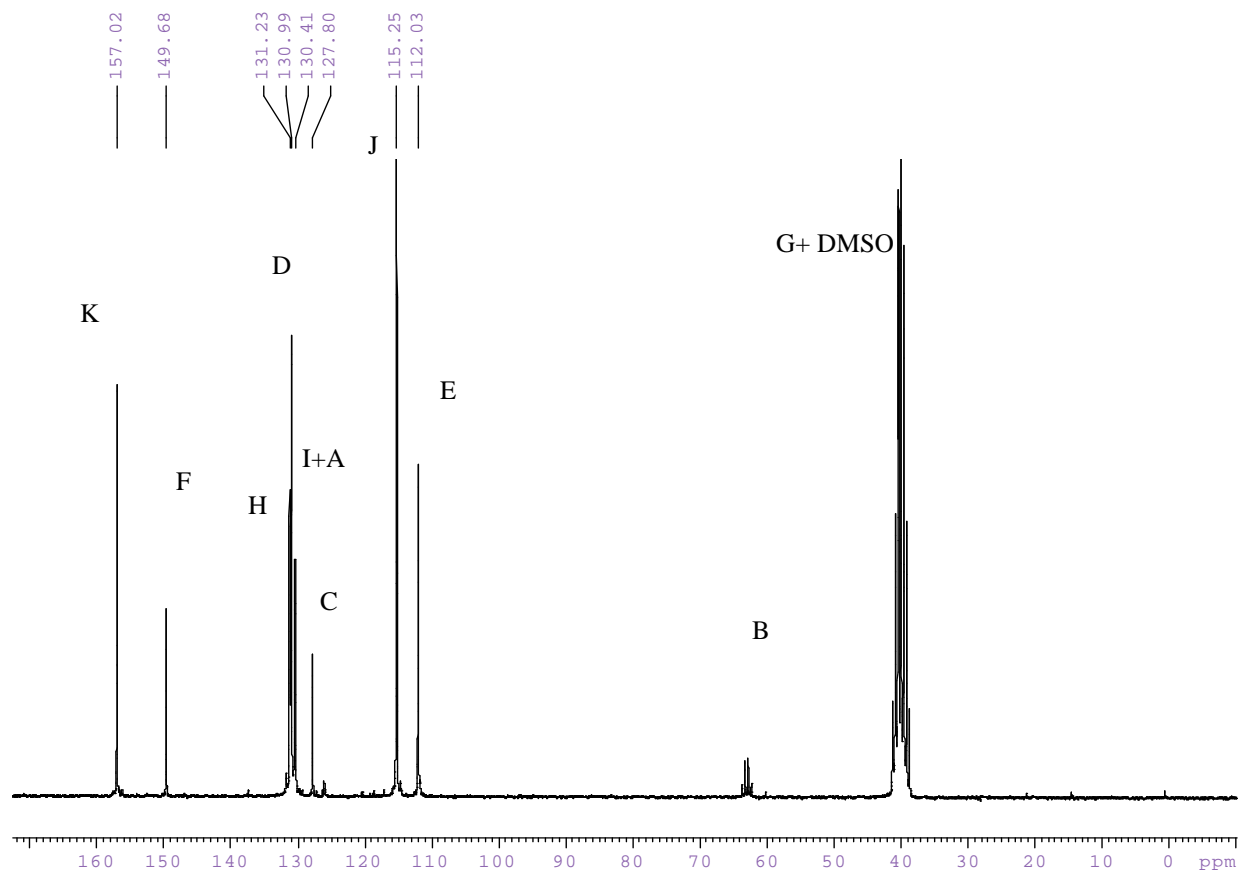


Figure 16 : Spectre ¹³C du monomère BPDMAP3F

III Synthèse de polysulfones porteurs de fonctions amine tertiaire

III-1 Synthèse de polysulfones à partir de DFDPS/BPA/DMAPDHB

La synthèse des polysulfones à motifs N,N diméthylaminobenzène a été effectuée selon une réaction de type substitution nucléophile aromatique (voir figure 17). Elle met en jeu un composé aromatique diphenylsulfone dihalogéné et un, voire deux, bisphénols. Les monomères utilisés, commercialement disponibles, sont le bisphénol A (BPA) et la 4,4' difluorodiphenylsulfone (DFDPS). Toutefois, ces composés ont été préalablement purifiés par recristallisation dans l'éthanol pour le BPA et par sublimation pour le DFDPS. Le troisième monomère utilisé est le DMAPDHB dont le procédé de synthèse est discuté au paragraphe II-1. En faisant varier le rapport molaire entre les deux monomères BPA et DMAPDHB, différents polymères ont été synthétisés avec un taux variable de fonctions diméthylamino introduites le long des chaînes macromoléculaires. La composition des différents polymères est regroupée dans les tableaux suivants (Tableau 1). Les polymères obtenus ont été analysés par RMN¹H et ¹³C^[9].

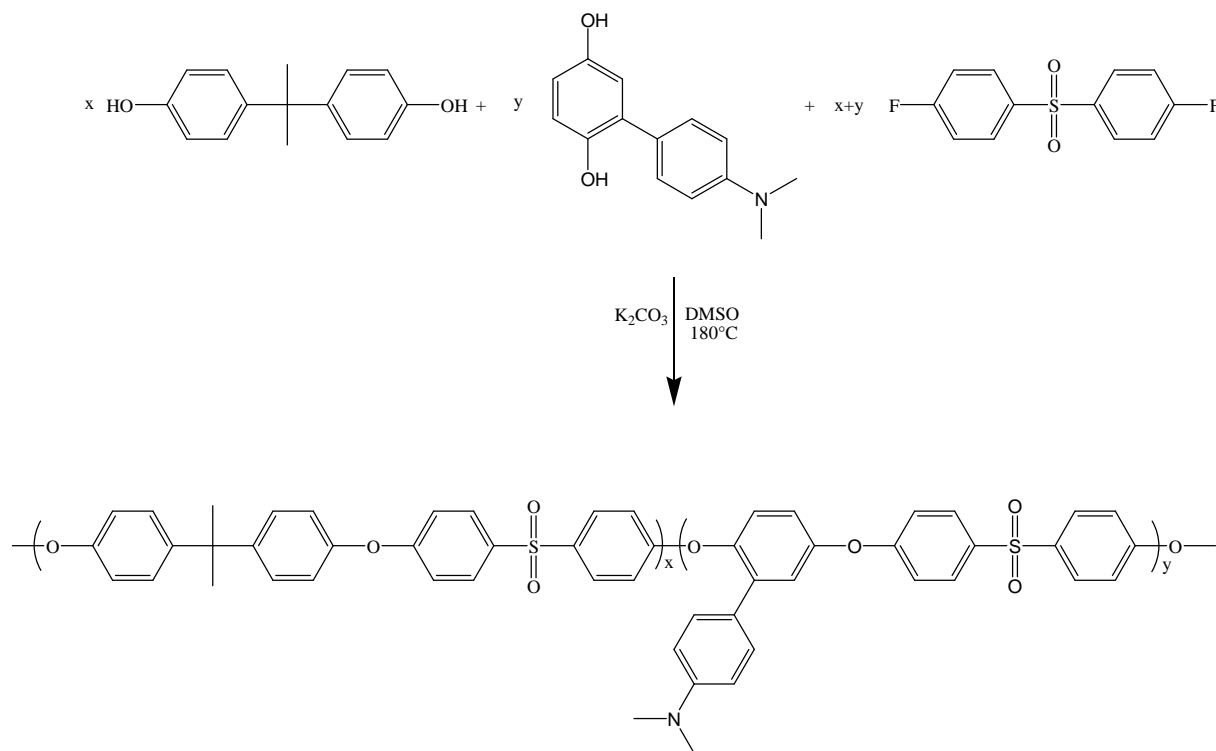


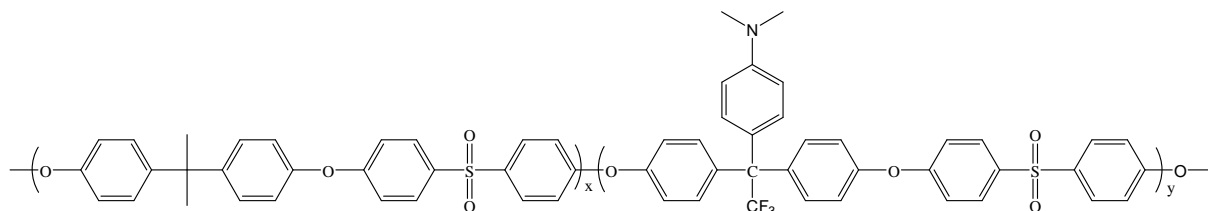
Figure 17 : Schéma de synthèse des polysulfones à base de DPS/BPA/DMAPDHB

Tableau 1 : Composition théorique des polymères préparés avec le monomère DMAPDHB

Polymère	% molaire en BPA	% molaire en DMAPDHB
PS-BPA 75/ DHB 25	75	25
PS- BPA 50/ DHB 50	50	50
PS- BPA 25/ DHB 75	25	75
PS- BPA 0/ DHB 100	0	100

III-2 Synthèse de polysulfones à partir de DCIDPS/BPA/BPDMA3F

Comme pour les polysulfones évoqués dans le paragraphe précédent, la polymérisation a été effectuée en utilisant la même réaction. Les deux monomères BPA et DFDPS ont été utilisés en les associant cette fois avec le BPDMA3F dont la synthèse est présentée paragraphe II-4-2. La composition des différents polymères préparés est reportée dans le tableau 2.

**Figure 18 : Schéma des polysulfones à base de DCIDPS/BPA/BPDMA3F****Tableau 2 : Composition théorique des polymères préparés avec le monomère BPDMA3F**

Polymère	% molaire en BPA	% molaire en BPDMA3F
PS- BPA 75/ BP3F 25	75	25
PS- BPA 50/ BP3F 50	50	50
PS- BPA 25/ BP3F 75	25	75
PS- BPA 0/ BP3F 100	0	100

III-3 Caractérisation des polysulfones PS-BPA / DHB et PS- BPA / BP3F

III-3-1 Caractérisation structurale des polymères par RMN

Les polymères sont par la suite caractérisés par RMN¹H et ¹³C (Figure 18 et 19). L'analyse de ces spectres confirme bien la structure attendue. A titre d'exemple les spectres ¹H et ¹³C du polymère PS-BPA 50/BP3F 50 sont reportés figures 18 et 19.

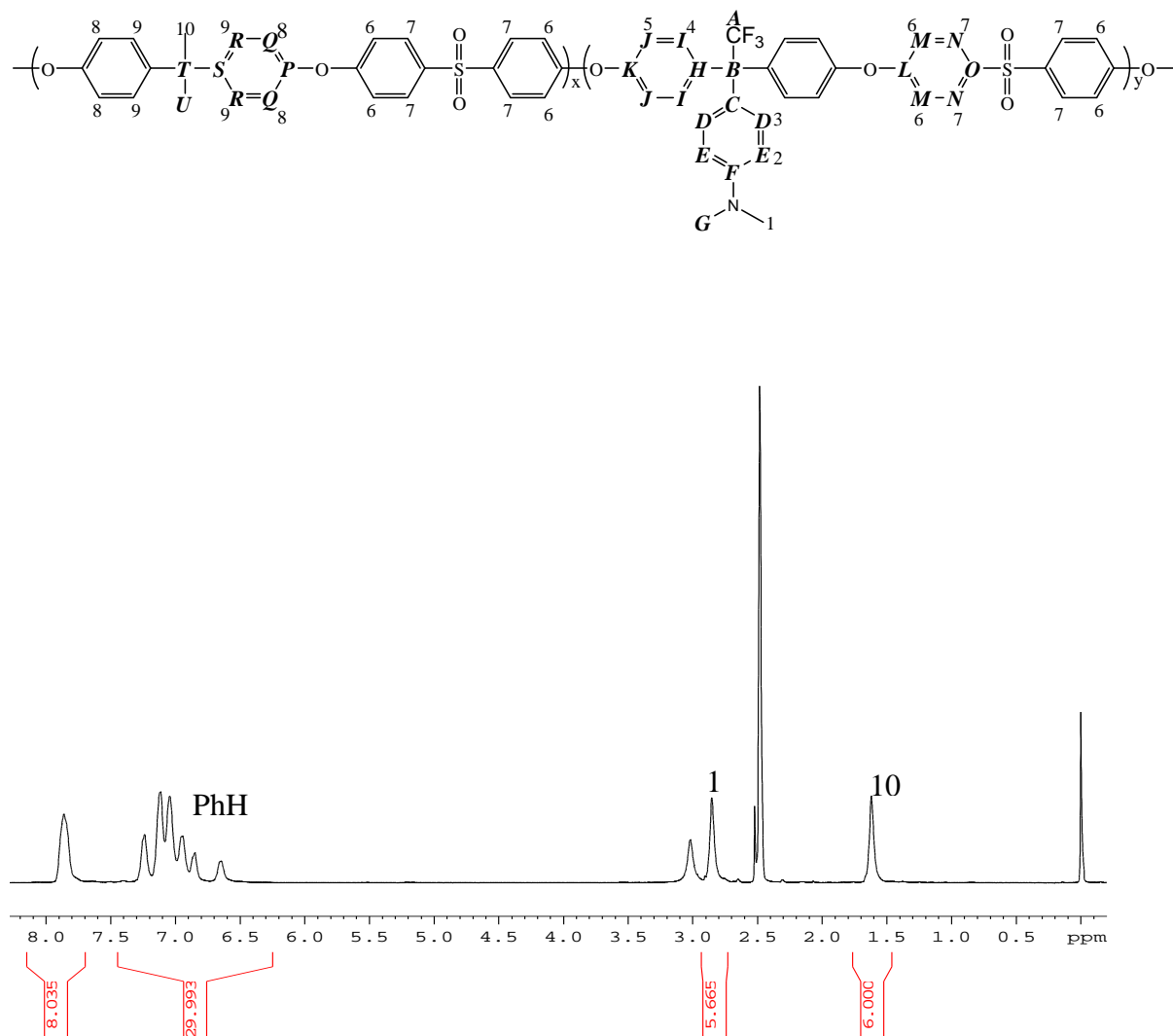


Figure 19 : spectre proton du polymère PS-BPA 50/BP3F 50 dans le DMSO-d6

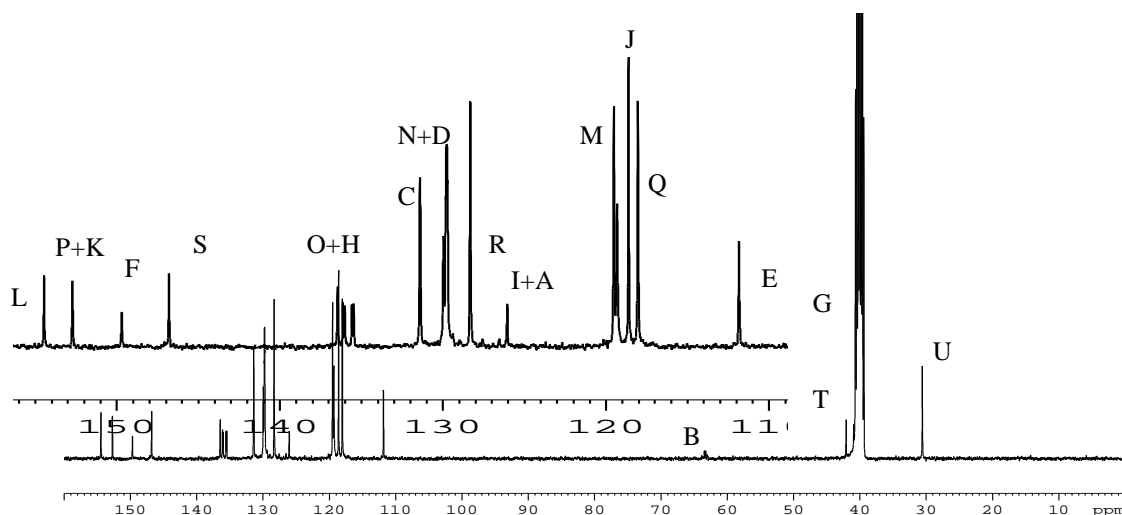


Figure 20 : Spectre ^{13}C du polymère PS- BPA 50/ BP3F 50 dans le DMSOd6

III-3-2 Détermination du taux d'incorporation des fonctions diméthylamine

A l'aide du spectre RMN du proton, le taux de fonction diméthylamine par chaîne peut être déterminé en prenant comme référence des pics caractéristiques de chaque unité constitutive de notre polymère. Par exemple, dans le cas du polymère PS- BPA 50/ BP3F 50 (voir figure 18 ci-dessus) on peut prendre en compte l'intégrale du pic à 2,85 correspondant aux protons des groupes méthyle du motif diméthylamine et celle du pic à 1,6 ppm correspondant aux protons du motif isopropyle. Ainsi les pourcentages en motif BPA et BP3F par chaîne peuvent être déterminés respectivement selon les relations suivantes :

$$Y_1 = I_1 / (I_1 + I_{10}) \quad \text{et} \quad Y_{10} = I_{10} / (I_1 + I_{10})$$

Pour $I_1=5.665$ et $I_{10}= 6$, $y= 0,485$

Le pourcentage en fonction diméthylamino est donc de 48,5%

Tous les résultats obtenus pour les deux types de polymères synthétisés sont regroupés dans les tableaux 3 et 4. Comme on peut le constater, les résultats expérimentaux obtenus sont en accord avec ceux envisagés.

Tableau 3 : Composition réelle des polymères préparés avec le monomère DMAPDHB

Polymère	% molaire en BPA	% molaire en DMAPDHB
PS-BPA 75/ DHB 25	76	24
PS- BPA 50/ DHB 50	45	55
PS- BPA 25/ DHB 75	24	76
PS- BPA 0/ DHB 100	0	100

Tableau 4 : Composition réelle des polymères préparés avec le monomère BPDMA3F

Polymère	% molaire réel en BPA	% molaire réel en BPDMA3F
PS- BPA 75/ BP3F 25	76	24
PS- BPA 50/ BP3F 50	48,5	51,5
PS- BPA 25/ BP3F 75	25	75
PS- BPA 0/ BP3F 100	0	100

III-3-3 Détermination des masses molaires des polymères

Les polymères obtenus ont été analysés par chromatographie d'exclusion stérique (CES). Les masses molaires sont exprimées en équivalents polystyrène. Le solvant utilisé est le THF. Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux 5 et 6. Sur la base des valeurs obtenues, on peut considérer pour ce type de polymères que les polymères synthétisés ont des masses molaires correctes. La valeur de chaque indice de polydispersité est également cohérente pour des polymères préparés par polycondensation sauf pour le PS- BPA 0/ BP3F 100.

Tableau 5 : masses molaires des polymères à base de DFDPS/BPA/ DMAPDHB

Polymère	Mn*	Mw*	Ip
PS-BPA 75/ DHB 25	35000	47000	1,3
PS- BPA 50/ DHB 50	37800	75600	2
PS- BPA 25/ DHB 75			
PS- BPA 0/ DHB 100			

* CES/THF/0,7ml/min

Les polymères PS-BPA 25/DHB 75 et PS-BPA 0/DHB 100 étant insolubles dans le THF ou DMF, ils n'ont pas pu être analysés par CES.

Tableau 6 : masses molaires des polysulfones à base de DFDPS/BPA/BPDMA3F

Polymère	Mn*	Mw*	Ip
PS- BPA 75/ BP3F 25	43000	60000	1,4
PS- BPA 50/ BP3F 50	77000	120000	1,6
PS- BPA 25/ BP3F 75	32000	52000	1,6
PS- BPA 0/ BP3F 100	30000	130000	4,3

* CES/THF/0,7ml/min

III-4 Caractérisation thermique des polymères

En fonction des méthodes utilisées, l'étude du comportement thermique des polymères peut nous renseigner sur leur stabilité thermique et nous permettre de connaître leur température de transition vitreuse (Tg). Les techniques analytiques que nous avons utilisées sont l'analyse thermogravimétrique (ATG) pour déterminer la dégradation thermique des polymères et l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) pour déterminer la température de transition vitreuse (Tg) de chaque polymère.

III-4-1 Analyse thermogravimétrique des polymères

Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux 7 et 8. Un exemple de chromatogramme est représenté figure 21.

Tableau 7 : Températures de dégradation des polysulfones à base de DFDPS/BPA/DMAPDHB

Polymère	Température de dégradation sous air (°C)	Température de dégradation sous Hélium (°C)
PS-BPA 75/ DHB 25	421	402
PS- BPA 50/ DHB 50	401	399
PS- BPA 25/ DHB 75	399	390
PS- BPB 0/ DHB 100	391	389

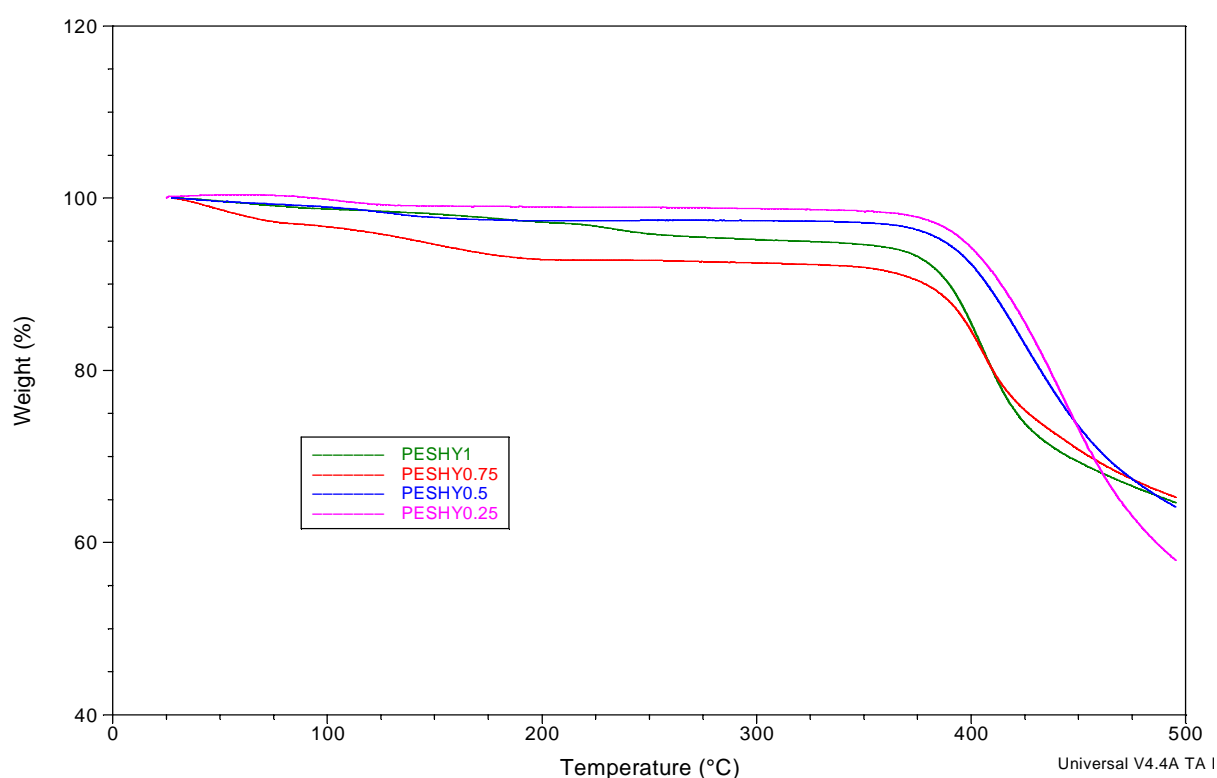


Figure 21 : Thermogramme ATG sous air de différents polysulfones à base de DFDPS/BPA/DMAPDHB

Tableau 8 : Températures de dégradation des polysulfones à base de DFDPS/BPA/BPDMAP3F déterminées par ATG

Polymère	Température de dégradation sous air (°C)	Température de dégradation sous Hélium (°C)
PS- BPA 75/ BP3F 25	434	435
PS- BPA 50/ BP3F 50	435	414
PS- BPA 25/ BP3F 75	431	411
PS- BPA 0/ BP3F 100	432	417

Les valeurs reportées dans les tableaux 7 et 8 correspondent à une perte de poids de 5%, seuil de perte au-delà duquel on considère que le polymère n'est mécaniquement plus tenace. Au vu des résultats obtenus, il semble que, dans le cas des polysulfones préparés à partir du monomère DMAPDHB, la stabilité thermique décroît avec la teneur introduite de ce monomère dans la chaîne. Par contre, la stabilité des polysulfones contenant l'unité monomère BPDMAP3F apparaît comme indépendante de la concentration en motifs BPDMAP3F incorporés dans la chaîne.

III-4-2 Analyse calorimétrique différentielle des polymères

L'analyse DSC a été effectuée pour tenter de déterminer la température de transition vitreuse des polymères. Les valeurs obtenues sont reportées dans les tableaux 9 et 10 suivants :

Tableau 9 : Tg des polysulfones à base de DFDPS/BPA/DMPDHB

Polymère	Tg en °C
PS-BPA 75/ DHB 25	176
PS- BPA 50/ DHB 50	175
PS- BPA 25/ DHB 75	143
PS- BPA 0/ DHB 100	148

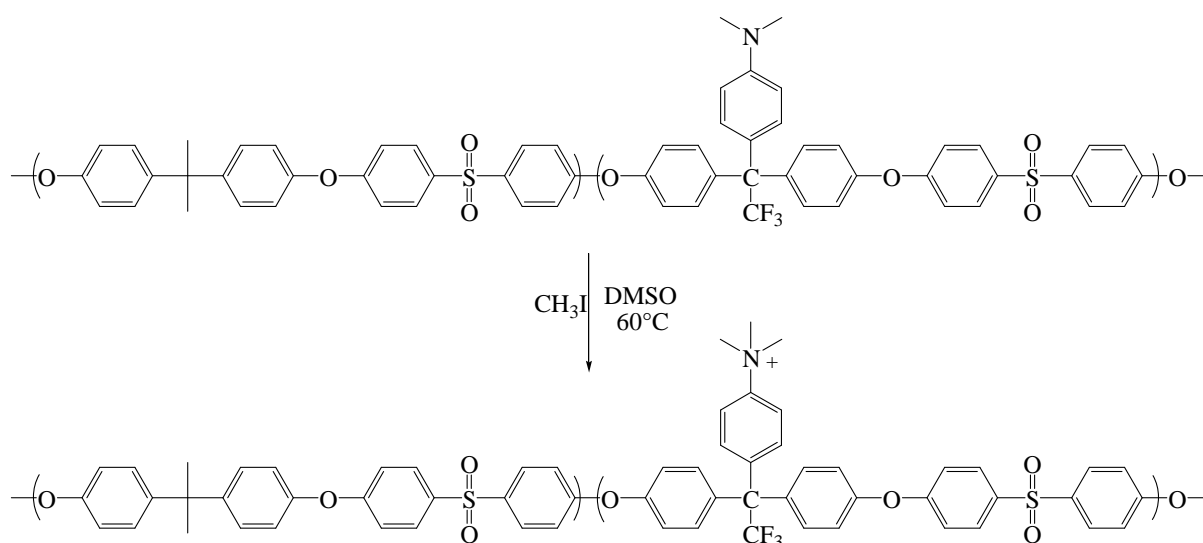
Tableau 10 : Tg des polysulfones à base de DFDPS/BPA/BPDMAP3F

Polymère	Tg en °C
PS- BPA 75/ BP3F 25	191
PS- BPA 50/ BP3F 50	194
PS- BPA 25/ BP3F 75	185
PS- BPA 0/ BP3F 100	198

On peut voir ici que la Tg des polymères contenant l'unité monomère DMAPDHB diminue en fonction de son taux d'incorporation dans la chaîne. On aurait pu s'attendre au phénomène inverse en considérant qu'un motif quinone (monomère DMAPDHB) en lieu et place d'un motif diphénylisopropane (monomère BPA) tend à rendre la chaîne plus rigide. Par contre, dans le cas des polysulfones préparés avec le BPDMAP3F, la variation de la valeur de Tv est faible.

IV Synthèse de polysulfones porteurs de fonctions ammonium

Pour obtenir des polysulfones porteurs de fonctions ammonium, une réaction de quaternisation des fonctions diméthylamine des polymères décrits dans les paragraphes précédents et comme illustré figure 22 a été envisagée en utilisant comme agent alkylant l'iodométhane. La réaction se fait dans la DMAc à 60°C^[10].

**Figure 22 : Schéma de synthèse d'un polysulfone porteur de fonctions ammonium**

Pour mettre en évidence la modification chimique des polymères, des analyses RMN¹H et ¹³C ont été effectuées. A titre d'exemple, le spectre reporté figure 23 montre que la réaction de quaternisation peut être considérée comme quasi-totale par le fait que le pic correspondant aux protons des groupes méthyles du motif diméthylamino à 2,85 ppm a disparu au profit du pic à 3,6 ppm correspondant aux protons des groupes méthyle de la nouvelle fonction ammonium. Cette modification est également confirmée par le spectre ¹³C avec notamment l'apparition du pic à 57 ppm du C des groupes méthyles du motif ammonium.

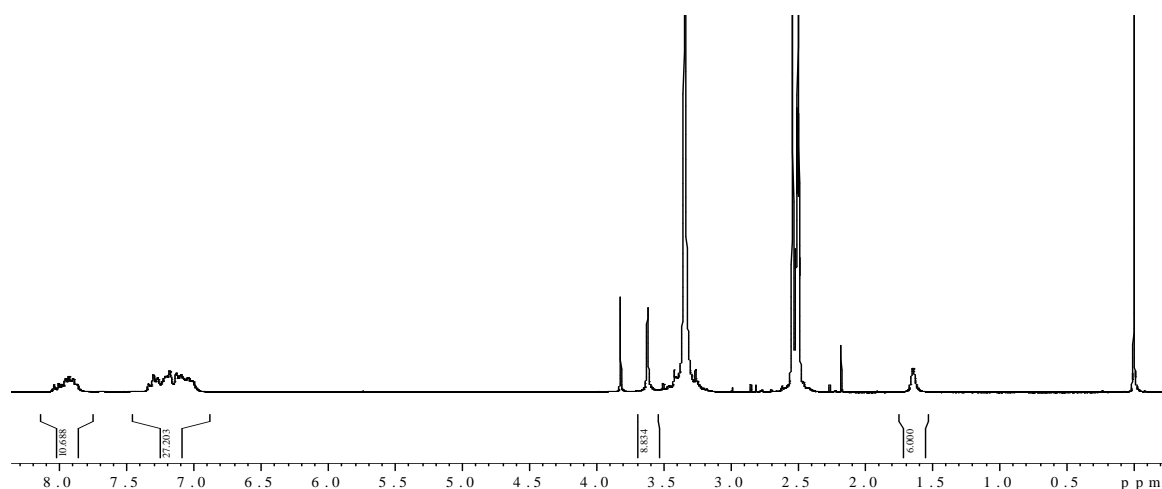


Figure 23: Spectre RMN du proton du PS-BPA 50/BP3F 50 quaternisé dans le DMSO-d₆

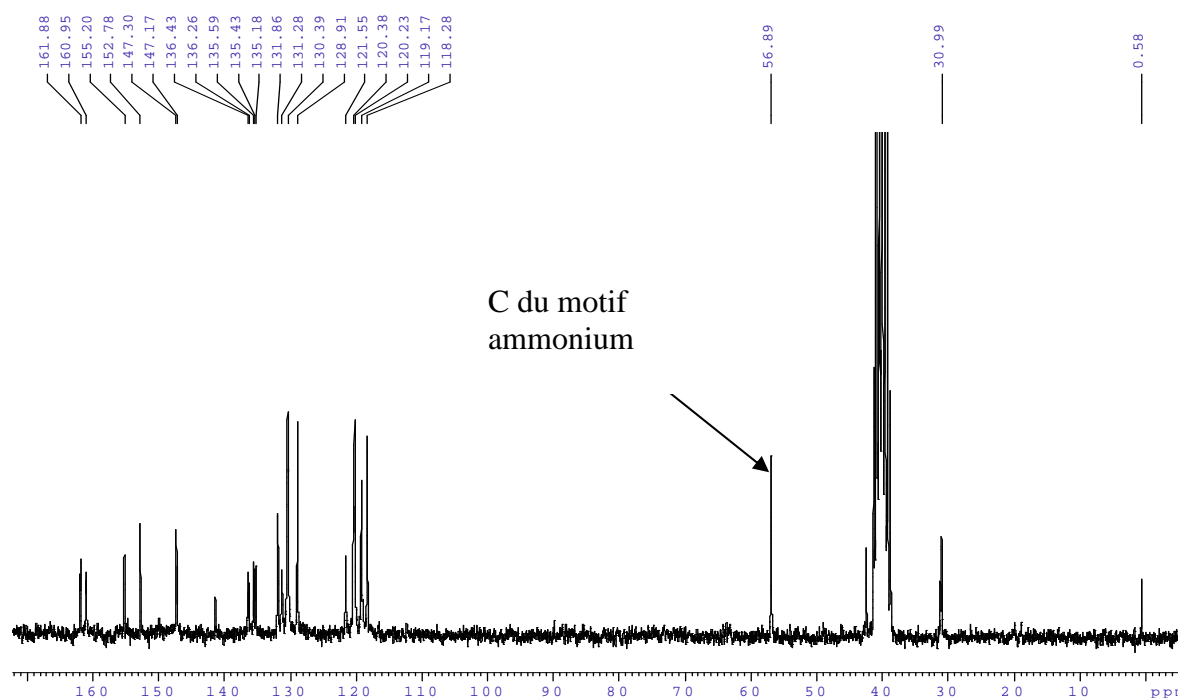


Figure 24: Spectre RMN ^{13}C PS-BPA 50/BP3F 50 quaternisé dans le DMSO- d_6

IV-1 Caractérisation thermique des polysulfones porteurs de fonctions ammonium

La stabilité thermique des fonctions ammonium a été testée en réalisant une ATG sur le polymère PS-BPA 50/BP3F 50 quaternisé dans un domaine de température compris entre l'ambiante et 300°C. L'analyse thermo gravimétrique révèle 3 domaines de perte de masse. Tout d'abord on constate une perte de masse de 0.5% entre l'ambiante et 35°C (2.3 minutes) qui correspond à un départ d'eau. Entre 50 et 150°C, on observe une perte de masse d'environ 15% due à la dégradation des groupes ammonium. Enfin, entre 150 et 250°C, la perte de masse est de 3.5% (Figure 25).

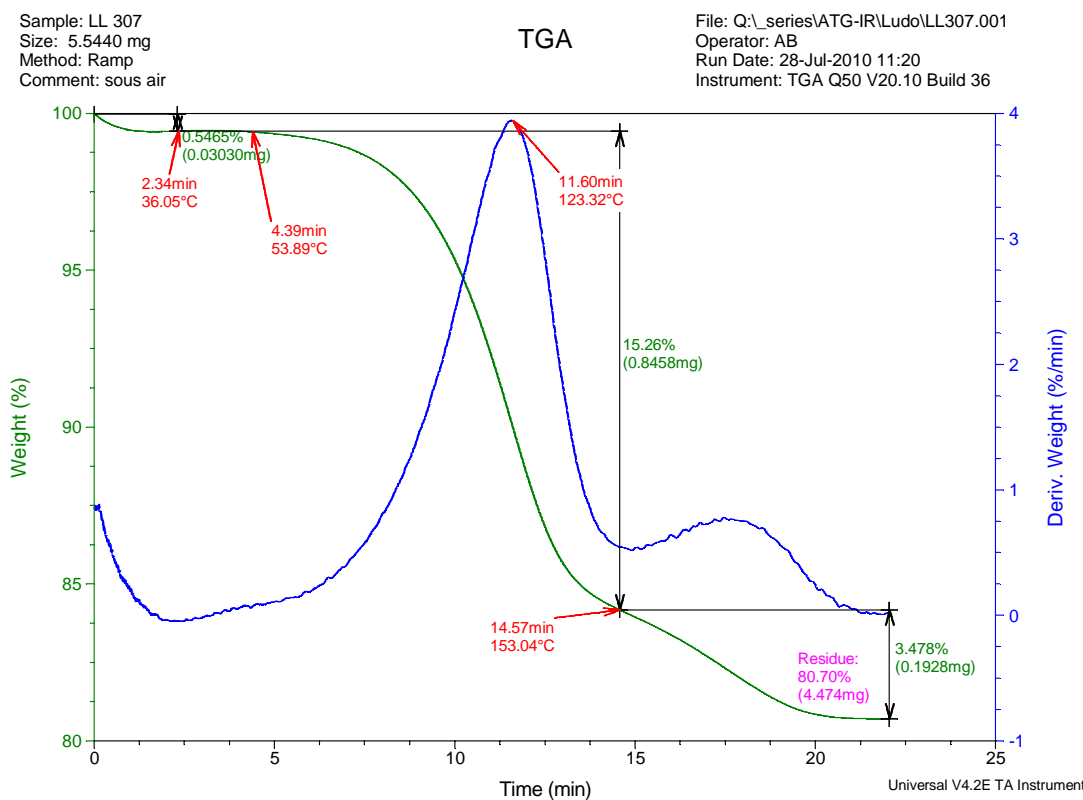


Figure 25 : Spectre ATG du polymère PS-BPA 50/BP3F 50 quaternisé

Pour déterminer la composition des produits de décomposition, une analyse IR a été effectuée (Figure 26).

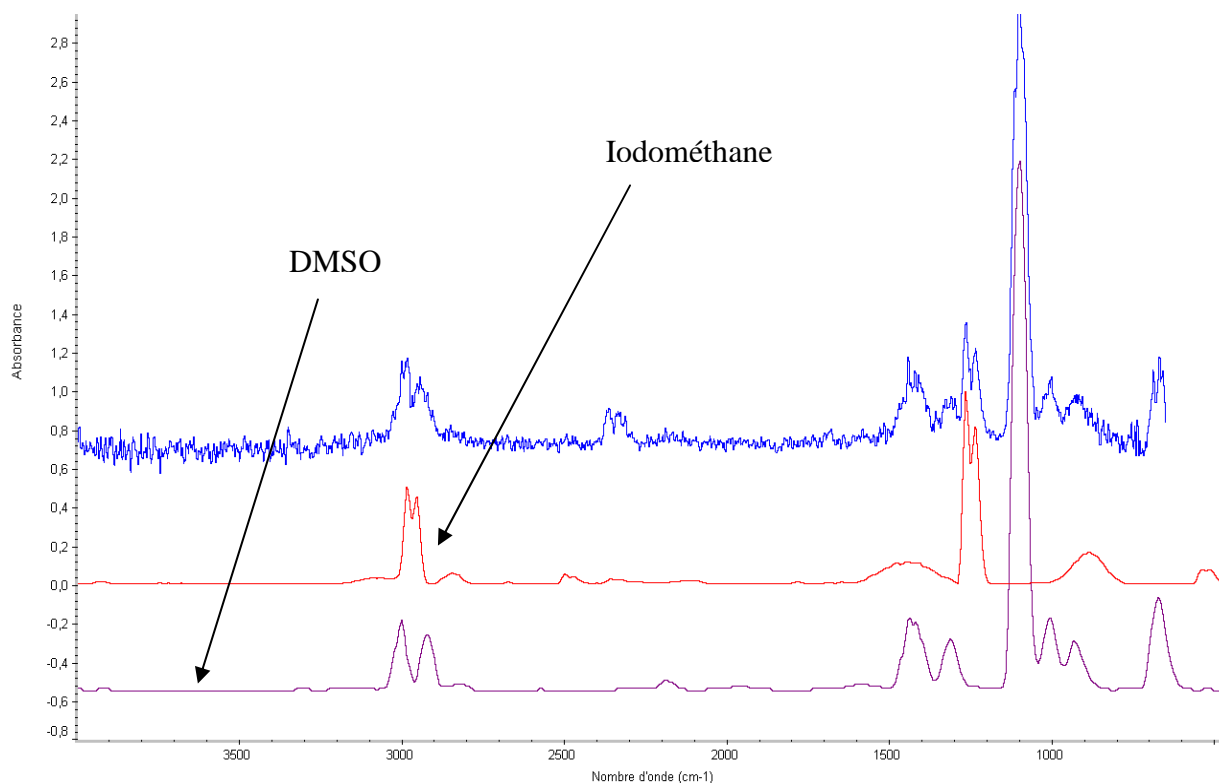


Figure 26 : Spectre IR à 128°C superposé avec un spectre de DMSO et un spectre de CH₃I.

Sur le spectre IR, on peut voir que du iodométhane se forme durant la dégradation. Cette observation confirme les résultats obtenus par RMN¹H.

L'ATG réalisée étant une analyse en dynamique, une étude sur la stabilité des fonctions ammonium a été envisagée. Le produit a subi un traitement thermique dans une gamme de température allant de 40°C à 110°C. Ensuite, une analyse RMN¹H a été effectuée sur le produit. L'analyse RMN¹H montre que les fonctions ammonium sont dégradées à partir de 50°C (Figure 27).

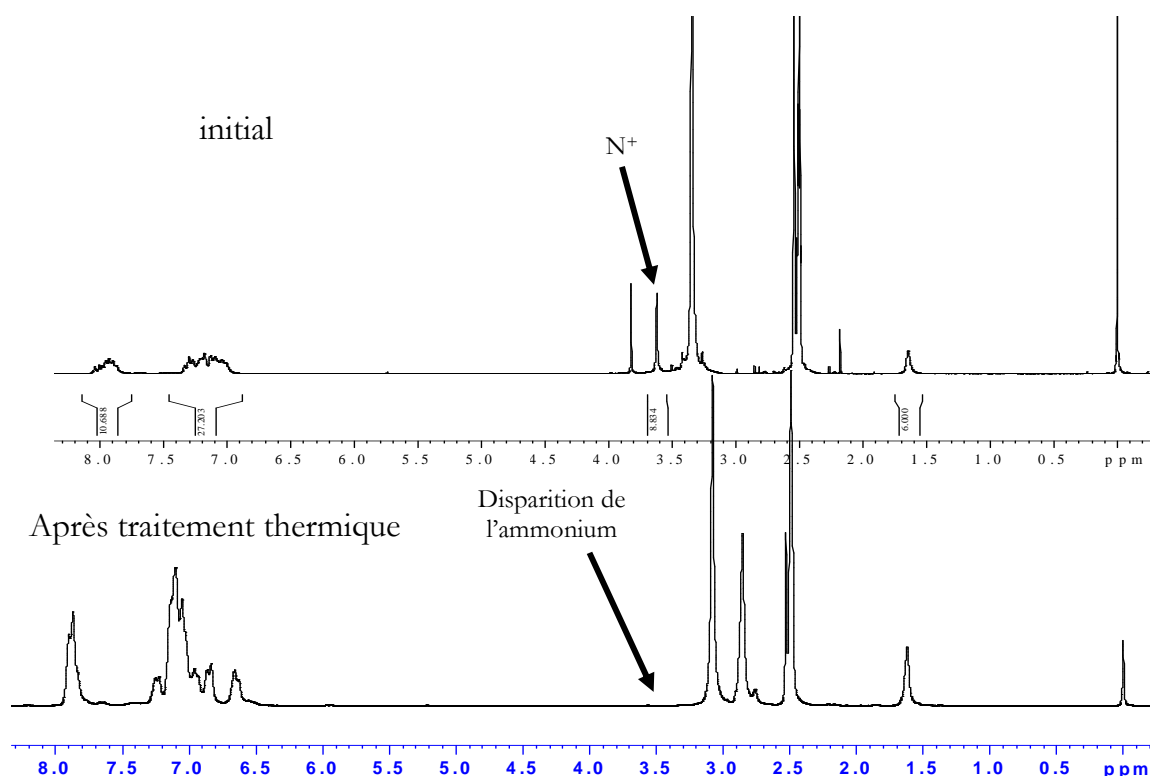


Figure 27 : Spectres RMN¹H du polymère avant et après le traitement thermique

On constate sur le spectre RMN¹H que les fonctions ammonium se transforment en diméthylamine. Le contre ion iodure est assez nucléophile pour attaquer l'ammonium. Il se passe la même réaction avec le contre ion hydroxyde.

L'utilisation d'un autre agent de quaternisation qui permettrait d'éviter cette réaction a été envisagée. Le produit utilisé pour effectuer cette réaction est le bromure de benzyle. La stabilité des fonctions ammonium a été testée dans un premier temps sur une molécule modèle. La réaction de quaternisation a été effectuée sur la diméthylaniline avec le bromure de benzyle dans le toluène à 50°C (Figure 28)^{[11],[12]}. Le produit obtenu a été analysé par RMN¹H et le spectre montre que la fonction amine a bien été quaternisée. Par ailleurs, le traitement thermique du produit final a révélé que la dégradation de la fonction ammonium s'opère à 90°C (Figure 29).

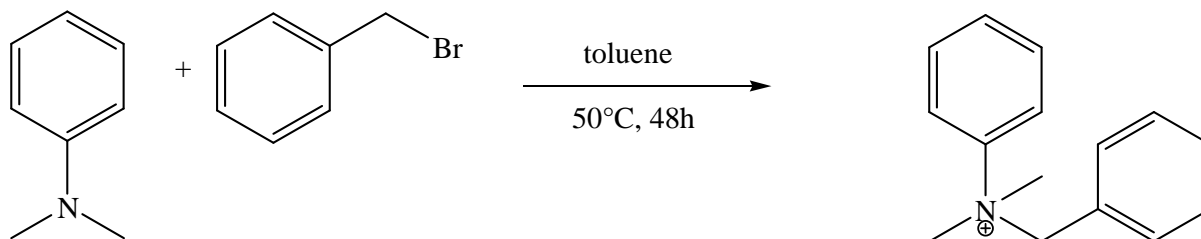


Figure 28 : Schéma de la réaction modèle avec le bromure de benzyle

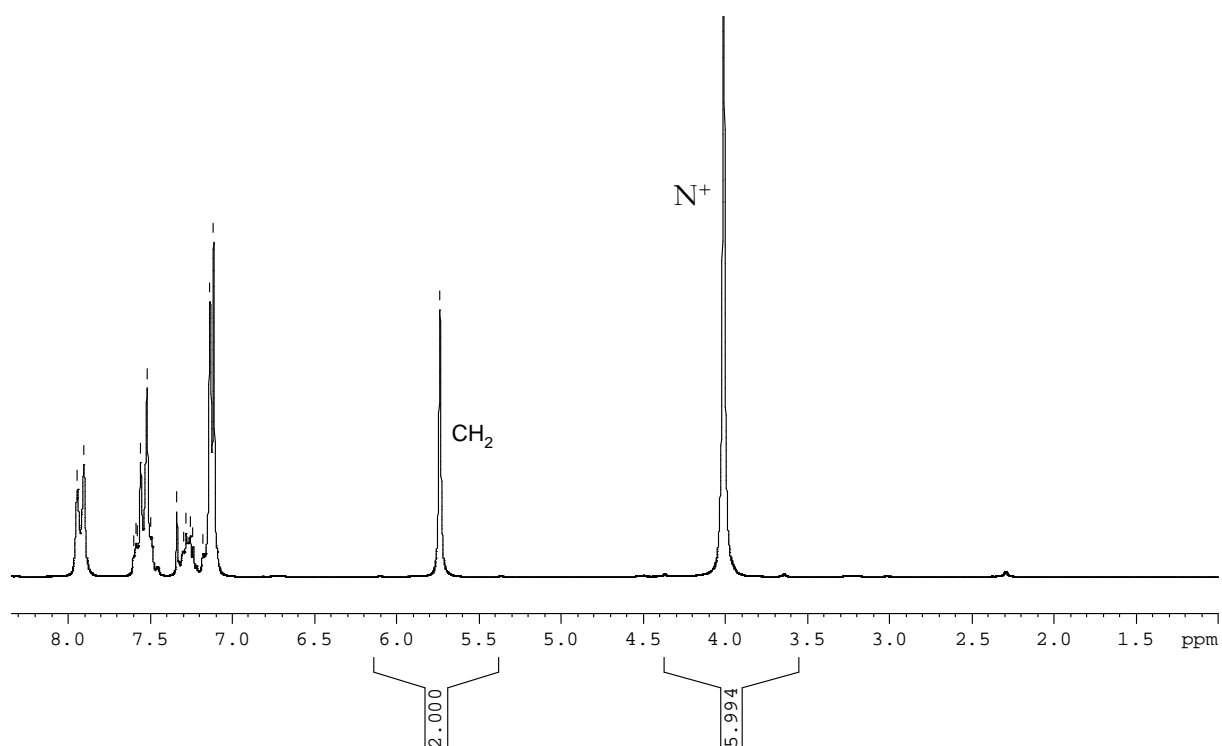


Figure 29 : spectre RMN ^1H du modèle traité à 90°C

Sur la base de ce résultat qui met en évidence une meilleure stabilité thermique des fonctions ammonium possédant un motif benzyle, la réaction de quaternisation avec le bromure de benzyle a été envisagée sur les différents polymères. La réaction est réalisée dans les mêmes conditions que celles faisant intervenir l'iodo méthane. L'analyse RMN ^1H des polymères isolés, a montré que les fonctions amine ne sont pas quaternisées. Plusieurs réactions ont été effectuées en changeant le solvant ou le temps de réaction. Les différents essais sont regroupés dans le tableau 12.

Tableau 12 : conditions opératoires envisagées pour la quaternisation des polysulfones à l'aide du bromure de benzyle

Solvants	Temps de réaction	Température de la réaction	Observations
Toluène	12 heures	80°C	Polymère précipite en cours de réaction
DMSO	48 heures	80°C	Pas de réaction
DMF	12 heures	80°C	Pas de réaction
THF	1 semaine	80°C	Pas de réaction
Chlorobenzène	48 heures	80°C	Réaction presque totale

V Conclusion

La synthèse de différents composés de type bisphénol contenant dans leur structure un motif diméthylamino fixé directement sur un noyau aromatique a été réalisée selon différents schémas réactionnels. Deux parmi ces composés, le DMAPDHB et le BPDMAP3F, composés originaux ont pu être obtenus avec une pureté suffisante pour synthétiser des polysulfones présentant un taux variable de fonctions diméthylamine en copolymérisant ces deux monomères avec le bisphénol A et la difluorodiphénylsulfone. Ces polysulfones présentent des masses molaires relativement hautes pour ce type de polymères. Si la conversion des fonctions diméthylamine en groupes ammonium greffés sur les chaînes de polymères a été effectuée avec succès par une simple réaction de quaternisation, il a été observé que la stabilité thermique de ces groupes ammonium était trop faible pour considérer ces polymères potentiellement intéressants pour élaborer des membranes conductrices anioniques susceptibles de fonctionner dans une pile SAFC.

Références bibliographiques

- [1] P. Brassard, P. L'Ecuyer, L'arylation des quinones par les sels de diazonium III Sur la synthèse des aryl-chloro-p-benzoquinone, *Can. J. Chem.* 1958, Vol. 36, 814-819.
- [2] P. Brassard, P. L'Ecuyer, L'arylation des quinones par les sels de diazonium II sur la synthèse des 2,5-bisaryl-p-benzoquinones, *Can. J. Chem.* 1958, Vol. 36, 709-711.
- [3] Baijun Liu, Wei Hu, Chunhai Chen, Zhenhua jiang, Wanjin Zhang, Zhongwen Wu, Toshihiko matsumoto, Soluble aromatic poly(ether ketone)s with a pendant 3,5-ditrifluoromethylphenyl group, *Polymer*, 2004, Vol. 45, 3241-3247.
- [4] Yutaka Ozaki, Ayako Hosoya, Kyouko Okamura, Sang-Won Kim, A convenient synthesis of 2-alkylated 1,4-benzenediols, *Synlett*, 1997, 365-366.
- [5] H.M. Sampath Kumar, B.V. Subba Reddy, E. Jagan Reddy, J.S. Yadav, microwave-assisted eco-friendly synthesis, *green Chemistry, Communication*, 1999, 141-142.
- [6] Gerhard Simchen, Andreas Schmidt, Eine einfache methode zur darstellung von aryl-trifluormethylketonen, *Synthesis*, 1996, 1993-1994.
- [7] S.H. Hsiao, H. W. Chiang, *Eur. Polym. J.* , 2004, 40, 1691-1697.
- [8] Adan M. Diaz, Mikhail G. Zolotukhin, Serguei Fomine, Roberto Salcedo, Octavio Manero, Gerardo Cedillo, Victor M. Velasco, Maria T. Guzman, Detlev Fritsch, Alexei F. Khalizov, A novel, one-pot synthesis of novel 3F,5F and 8F aromatic polymers, *Macromol. Rapid Commun.*, 2007, Vol. 28, 183-187.
- [9] Yunhe Zhang, Xiaobo Sun, Yaming Niu, Rui Xu, Guibing Wang, Zhenhua Jiang, Synthesis and characterization of novel poly(aryl ether ketone)s with metallophthalocyanine pendant unit from a new bisphenol containing dicyanophenyl side group, *Polymer*, 2006, Vol. 47, 1569-1574.
- [10] Simon J. A. Grove, Jasmit Kaur, Alan W. Muir, Eleanor Pow, Gary J. Tarver and Ming-Qiang Zhang, Oxyaniliniums as acetylcholinesterase inhibitors for the reversal of neuromuscular block, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* , 2002, Vol. 12, 193-196.
- [11] Frederick G. Bordwell, David L. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108.
- [12] Anton S. Khartulyari and Martin E. Maier, *Eur. J. Org. Chem.*, 2007, 317-324.

I INTRODUCTION.....84

II SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES MONOMÈRES COMPORTANT LA FONCTION DIMETHYLAMINOMETHANE85

II-1 Synthèse et caractérisation du Bis 4-hydroxy-3,5- ((N,N-diméthylamino)méthyle) phényl 2,2- propane (BH4DMAM2P)	86
II-2 Synthèse et caractérisation du Bis 4-hydroxy-3-((N,N-diméthylamino)méthyle)phényl 2,2-propane (BH2DMAM2P)	88
II-3 Synthèse et caractérisation du Bis 4-hydroxy- 3-méthyl 5-((N,N-diméthylamino)méthyl)phényl 2,2-propane (BHMDMAM2P)	89
II-4 Synthèse et caractérisation du 4 méthoxy 2,6- ((N,N-diméthylamino)méthyl) phénol (MDMAMP).....	91

III SYNTHÈSE DE POLYSULFONES A MOTIFS LATÉRAUX N,NDIMETHYLAMINOMETHYLE93

III-1 Réaction modèle entre le MDMAMP et le DFDPS	93
III-2 Synthèse de polysulfones à partir du BH4DMAM2P	95
III-3 Synthèse de polysulfones à partir du BHMDMAM2P	97
III-4 Caractérisation structurale des polysulfones PS-BPA /BHMDMAM2P et PS-BPA / BH4DMAM2P	98

IV CARACTÉRISATION THERMIQUE DES POLYMERES 101

IV-1 Analyse thermogravimétrique	101
IV-2 Analyse calorimétrique différentiel des polymères	104

V SYNTHÈSE DE POLYSULFONES PORTEURS DE FONCTIONS AMMONIUM.....105

VI PRÉPARATION DES MEMBRANES.....111

VII ÉTUDE DU GONFLEMENT DES MEMBRANES.....111

VIII MESURE DE LA CONDUCTIVITÉ ANIONIQUE.....112

IX CONCLUSION.....115

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES116

I Introduction

Compte tenu de la faible stabilité thermique de la fonction triméthylarylammonium, nous avons alors envisagé d'introduire les motifs ammonium en intercalant un groupe méthyle entre le groupe ammonium et le noyau aromatique. Cette fonction benzylammonium a été décrite comme plus stable thermiquement ^[1]. Pour la même raison évoquée dans le chapitre précédent, nous avons entrepris la synthèse de polysulfones porteurs de groupes diméthylaminométhyle en utilisant un monomère contenant dans sa structure un ou plusieurs de ces motifs. Dans un premier temps, la synthèse de trois monomères a été abordée en utilisant la réaction bien connue de Mannich qui permet en une seule étape de modifier la structure d'un composé phénolique par greffage d'un motif dialkylaminométhyle. A partir de deux de ces monomères, différentes polysulfones ont été ensuite synthétisées en faisant varier le taux de motifs diméthylaminométhyle incorporés dans la chaîne. Ces différents polymères ont été par la suite modifiés en transformant les fonctions amine tertiaire en fonctions ammonium et la membrane sera réalisée avec ce polymère. Mis en œuvre sous la forme de membranes denses, certains de ces polymères ont pu être caractérisés en ce qui concerne le gonflement à l'eau et la conductivité ionique.

II synthèse et caractérisation des monomères comportant la fonction diméthylaminométhyl

La synthèse des monomères a été effectuée à partir de la réaction de Mannich qui est la plus couramment employée pour greffer des motifs dialkylaminométhyle sur un noyau aromatique de type phénol. Le mécanisme réactionnel comme illustré figure 1 fait intervenir dans une première étape la formation d'un ion iminium (sel de Eschenmoser)^{[2],[3]} qui va s'additionner sur l'un des carbones du noyau phénolique. Cette addition concerne les carbones dont la densité électronique est la plus importante, à savoir les carbones en position ortho et para de la fonction phénol^[4].

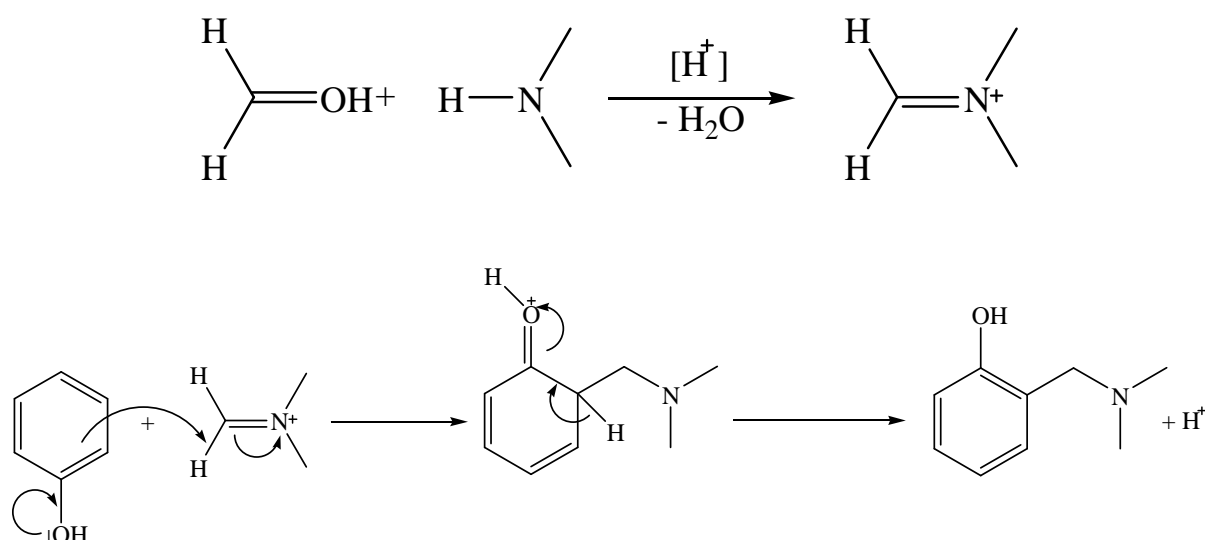
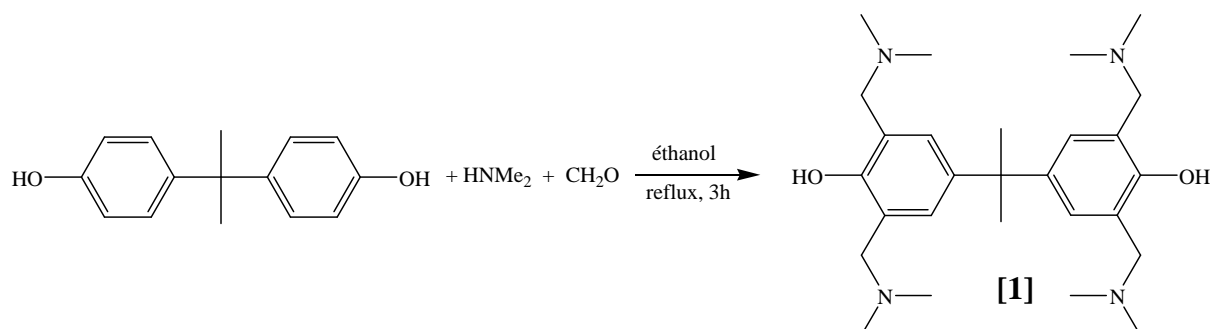


Figure 1 : Mécanisme de la réaction de Mannich

Dans notre cas, la réaction a lieu entre la diméthylamine et un composé de type bisphénol en présence de formaldéhyde^[5]. Cette réaction peut s'effectuer dans des solvants usuels comme l'éthanol. Ainsi la synthèse de trois monomères a été envisagée. Le premier est obtenu en introduisant quatre motifs diméthylaminométhyle dans la structure du bisphénol A. Le deuxième est également préparé à partir du bisphénol A mais cette fois en n'additionnant que deux motifs. En ce qui concerne le troisième monomère, l'introduction de motifs diméthylaminométhyle concerne le bisphénol A possédant un groupe méthyle en ortho de chaque fonction phénol.

II-1 Synthèse et caractérisation du Bis-[4-hydroxy-3,5-(diméthylaminométhyl) phényl]2,2- propane (BH4DMAM2P)

Ce composé a été préparé par modification chimique du phénol A en greffant quatre motifs diméthylaminométhyle comme illustré ci-dessous. Effectuée selon la réaction dite de Mannich, cette modification s'opère facilement dans des conditions relativement douces. Ainsi, après trois heures de réaction à reflux dans l'éthanol, le produit est obtenu sous la forme d'une poudre jaune avec un rendement de 90%.



La structure du composé obtenu a été ensuite analysée par RMN ^1H et ^{13}C . Comme on peut le voir figure 2, le spectre proton fait apparaître cinq pics singulet. Dans la zone de 1 à 4 ppm, on observe la présence de trois pics qui correspondent aux protons du motif isopropyl à 2,27 ppm, aux groupes CH_3 des fonctions N,N-diméthylamine à 3,51 ppm et enfin aux motifs CH_2 à 1,6 ppm. Par ailleurs, on observe comme attendu un pic singulet pour les protons aromatiques à 6,85 ppm. En ce qui concerne les protons des fonctions phénol, un pic large est observé vers 9,3 ppm. Ce spectre est ainsi conforme à la structure du composé recherché.

Sur le spectre ^{13}C on observe bien huit pics comme attendu. Parmi ceux-ci on notera plus particulièrement la présence des pics à 60,5 et 44,6 ppm attribués aux carbones des motifs diméthylaminométhyle (voir Figure 3).

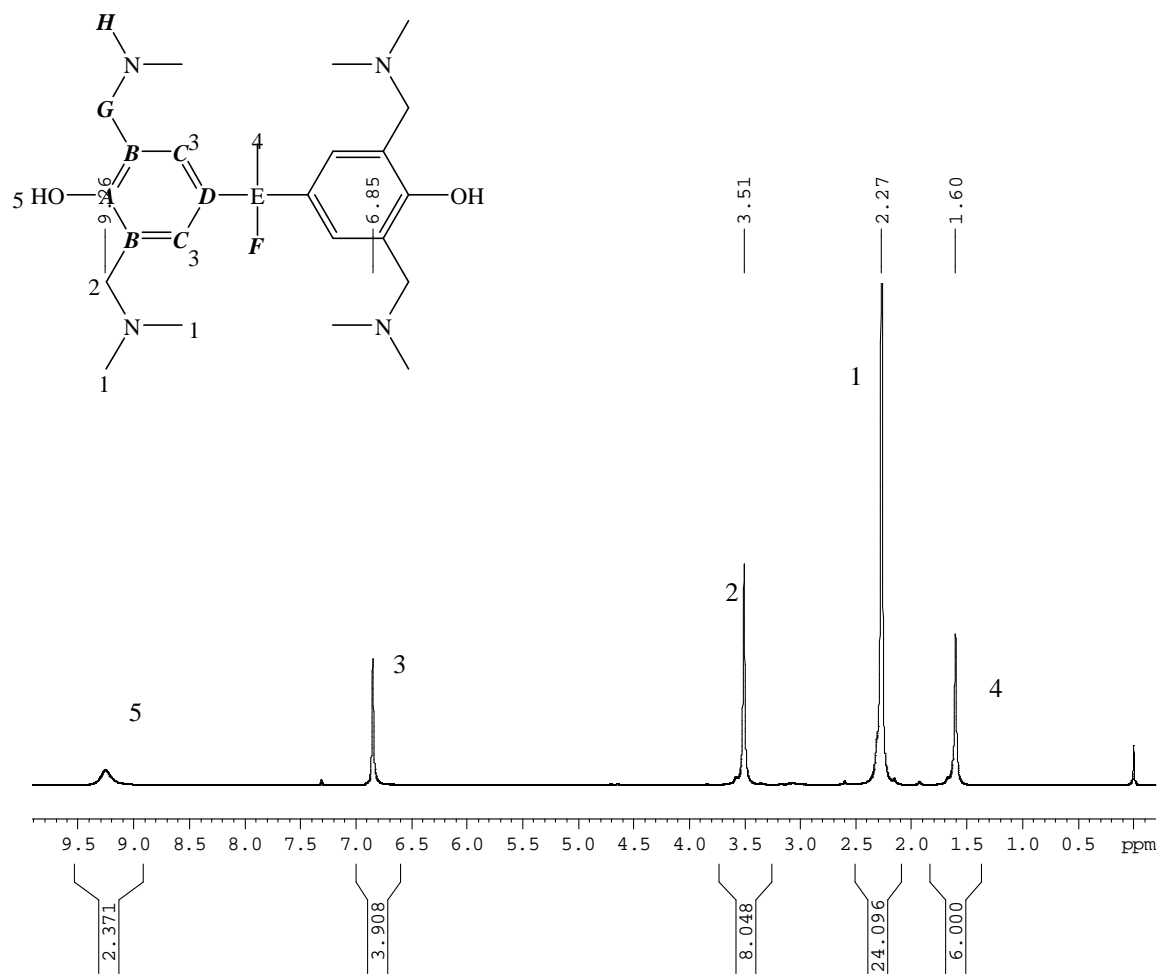


Figure 2 : Spectre du proton du composé BH4DMAM2P dans le CDCl_3

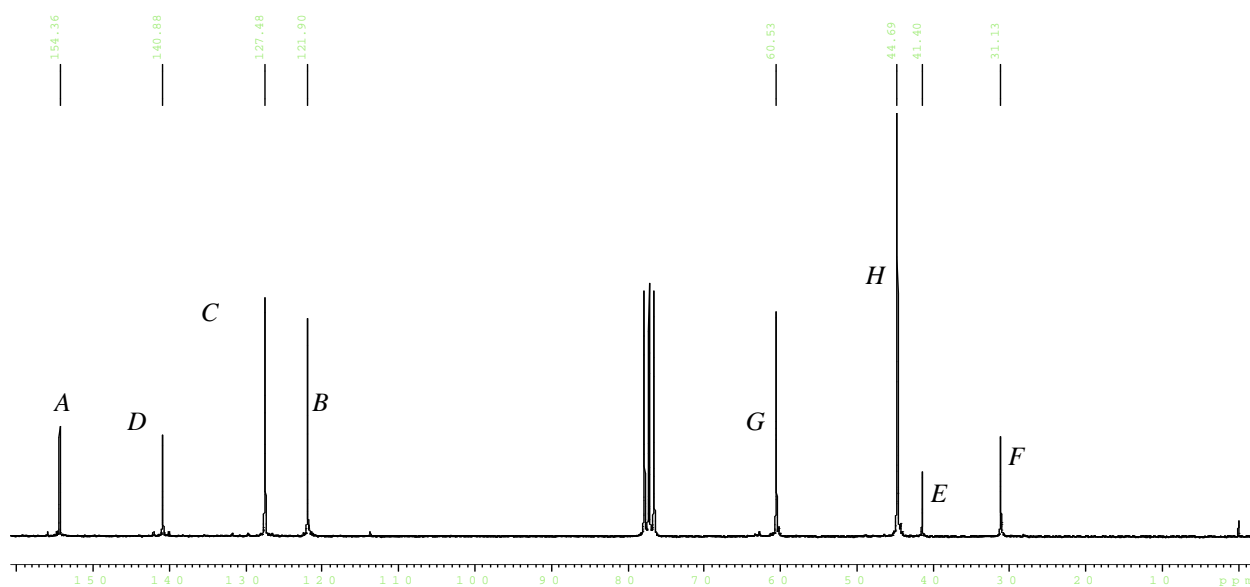
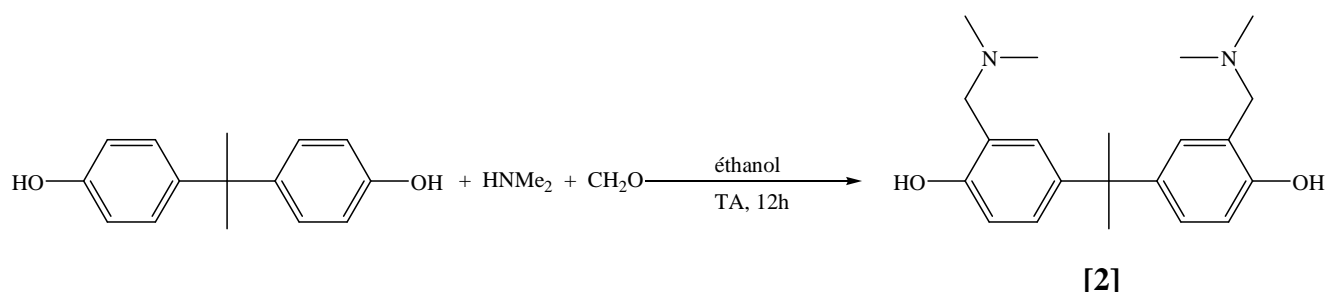


Figure 3 : Spectre RMN ^{13}C du composé BH4DMAM2P dans le CDCl_3

II-2 Synthèse et caractérisation du Bis[4-hydroxy-3-(diméthylaminométhyl)phényl]-2,2-propane (BH2DMAM2P)

La préparation de ce monomère a été réalisée selon des conditions analogues à celles utilisées pour la synthèse du composé décrit dans le paragraphe précédent. Pour parvenir à ne greffer que deux motifs diméthylaminométhyle sur le bisphénol A, la réaction a été effectuée cette fois à température ambiante avec un temps de réaction plus long et une quantité de formaldéhyde et de diméthylamine plus faible. En procédant de cette manière, un produit qui se présente sous la forme d'une poudre blanche, a été obtenu avec un rendement de 15% après un traitement sur colonne de silice.



Comme pour le monomère précédemment décrit, le BH2DMAM2P a été caractérisé par RMN¹H dont le spectre est reporté figure 4. Si on observe bien dans la zone spectrale de 2 à 4 ppm les deux pics singulet caractéristiques des protons des motifs diméthylaminométhyle (diméthylamino à 2,3 ppm et le CH₂ à 3,5 ppm), la comparaison de la valeur des intégrales de ces deux pics avec celle du pic à 1,58 ppm qui correspond aux protons du motif isopropyle semble indiquer que le nombre de motifs diméthylaminométhyle est légèrement plus élevé que celui attendu. La présence d'une faible proportion de composé porteur de trois, voire quatre motifs diméthylaminométhyle, pourrait expliquer cette différence. La présence du pic singulet à 6,88 ppm renforce cette hypothèse.

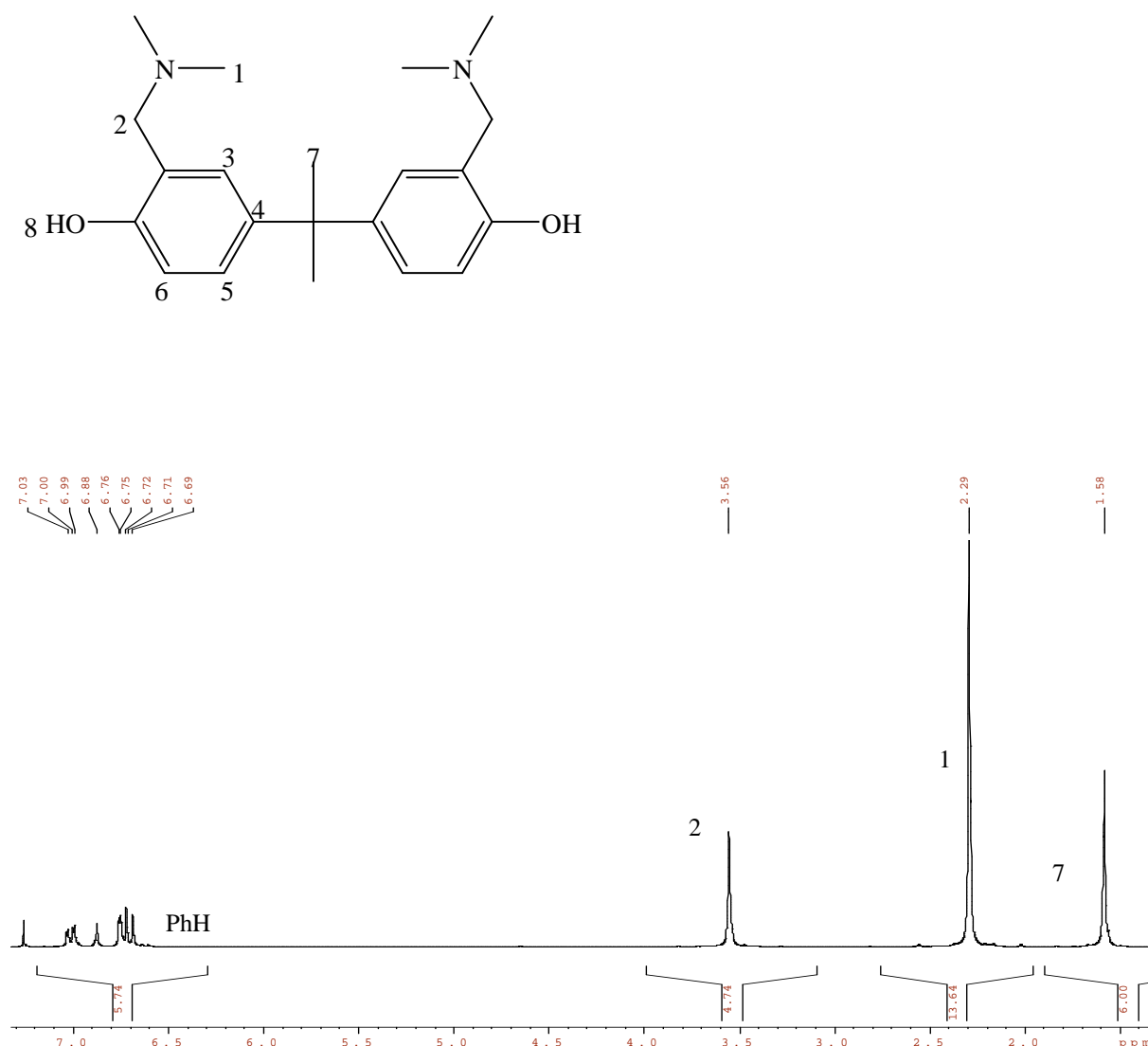
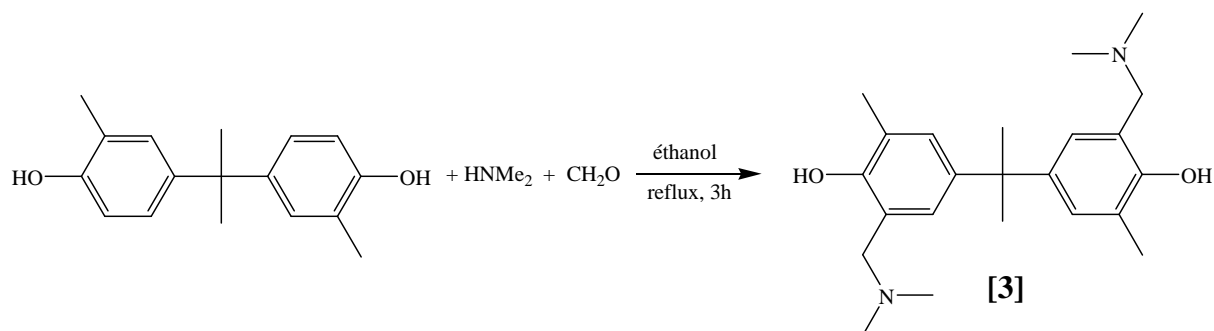


Figure 4 : Spectre RMN¹H du composé BH2DMAM2P dans le CDCl₃

II-3 Synthèse et caractérisation du Bis[4-hydroxy- 3-méthyl 5-(diméthylaminométhyl)phényl]-2,2-propane (BHMDMAM2P)

La préparation de ce monomère a également été effectuée par la réaction de Mannich en utilisant le 2,2-bis (4-hydroxy-3méthylphényl) propane. La présence du groupe méthyle en position ortho de la fonction phénol permet le greffage d'un seul motif diméthylaminométhyle sur chaque noyau aromatique. La réaction se fait au reflux de l'éthanol pendant 3 heures. Après recristallisation dans le méthanol, le produit attendu est obtenu sous la forme de cristaux blancs avec un rendement de 80%.



Sa structure a été confirmée par une analyse RMN¹H et ¹³C. On peut voir sur le spectre RMN du proton dans la zone spectrale 1 à 4 ppm la présence de deux pics supplémentaires par rapport à celle du spectre du composé bisphénol de départ et qui correspondent aux protons des motifs diméthylaminométhyle à 2,29 et 3,6 ppm. L'apparition de deux pics singulet qui correspondent aux protons aromatiques à 6,6 et 6,9 ppm est en accord avec le greffage des motifs désirés. Par ailleurs la comparaison des valeurs d'intégrale des pics correspondant aux motifs diméthylaminométhyle avec celles des pics des protons aromatiques confirme le greffage de deux motifs. S'agissant du spectre ¹³C, le nombre de pics observés est en accord avec la structure attendue. Plus particulièrement, on peut noter la présence des pics à 40 ppm et 45 ppm qui correspondent aux carbones des motifs diméthylaminométhyle (voir Figure 6).

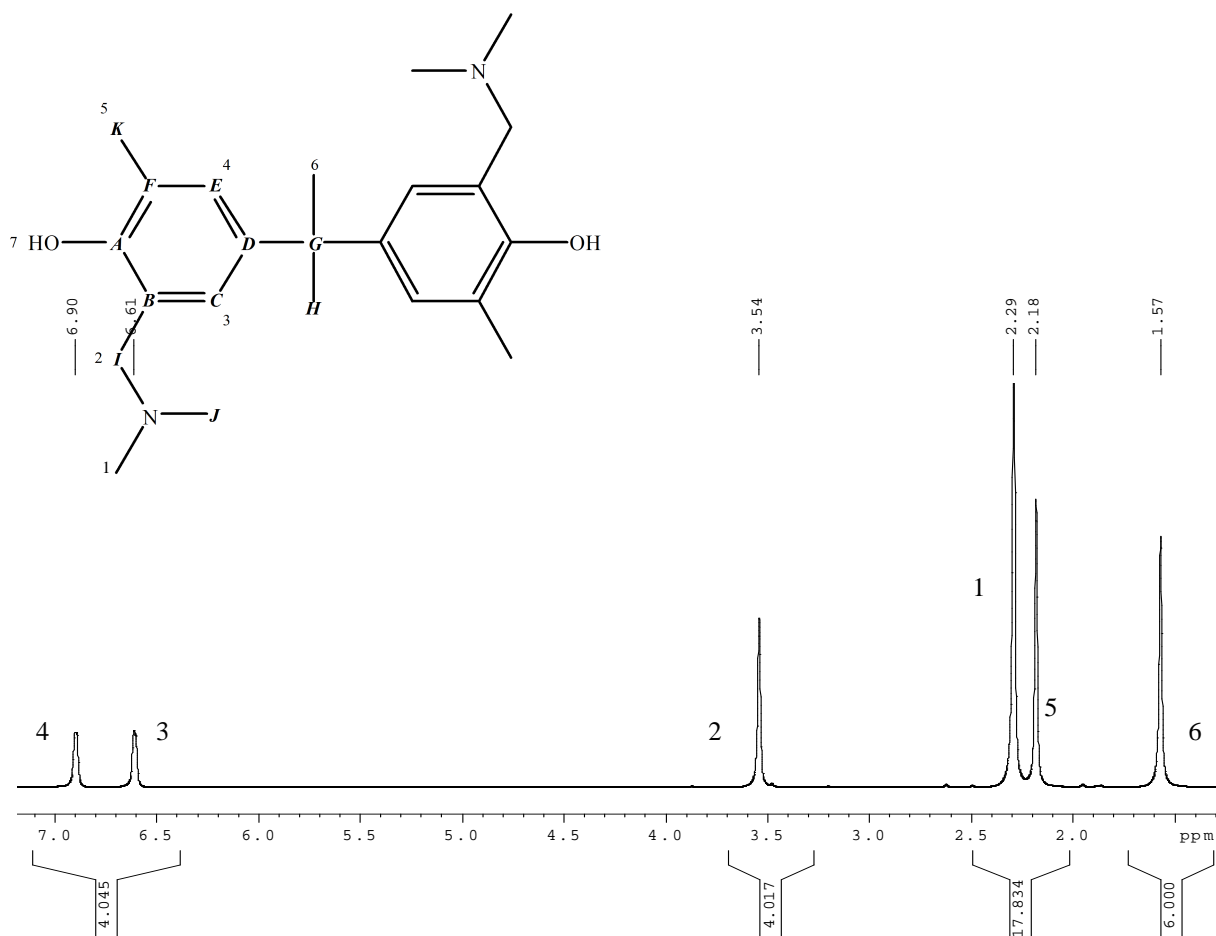


Figure 5 : Spectre RMN¹H du composé BHMDMAM2P dans le CDCl₃

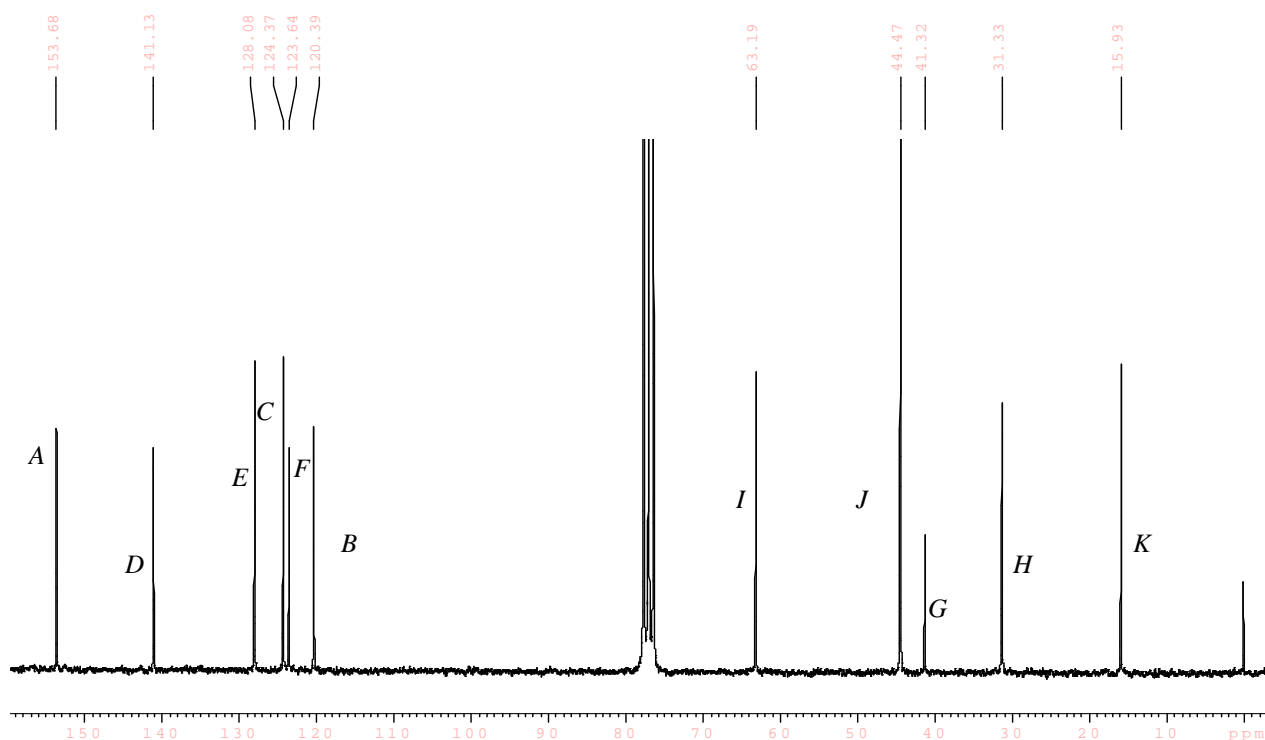
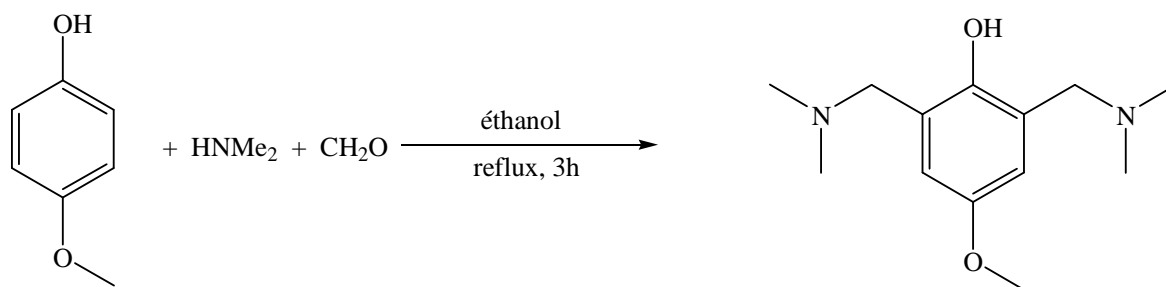


Figure 6 : spectre RMN ^{13}C du composé BHMDMAM2P dans le CDCl_3

II-4 Synthèse et caractérisation du 4-méthoxy 2,6-diméthylaminométhyl-phénol (MDMAMP)

Ce composé a été préparé par modification chimique du 4 méthoxyphénol en utilisant là encore la réaction de Mannich. Le temps de réaction est de 4 heures au reflux de l'éthanol.



Le produit obtenu a été analysé par RMN. Le spectre proton (figure 7) correspond bien au produit attendu. On observe bien les pics correspondant aux groupements méthyle de la fonction diméthylamino à 2,3 ppm et du méthylène en α de la fonction amine à 3,5 ppm. Par ailleurs, un seul pic singulet comme attendu apparaît à 6,6 ppm. Le spectre ^{13}C comprenant 7 pics est également cohérent avec la structure du composé recherché. On peut voir notamment

le pic correspondant aux méthyle de la fonction amine tertiaire à 44 ppm et celui à 59,6 ppm relatif au carbone du motif CH₂ (voir Figure 8).



Figure 7 : spectre RMN du proton du MDMAMP dans le DMSO-d₆

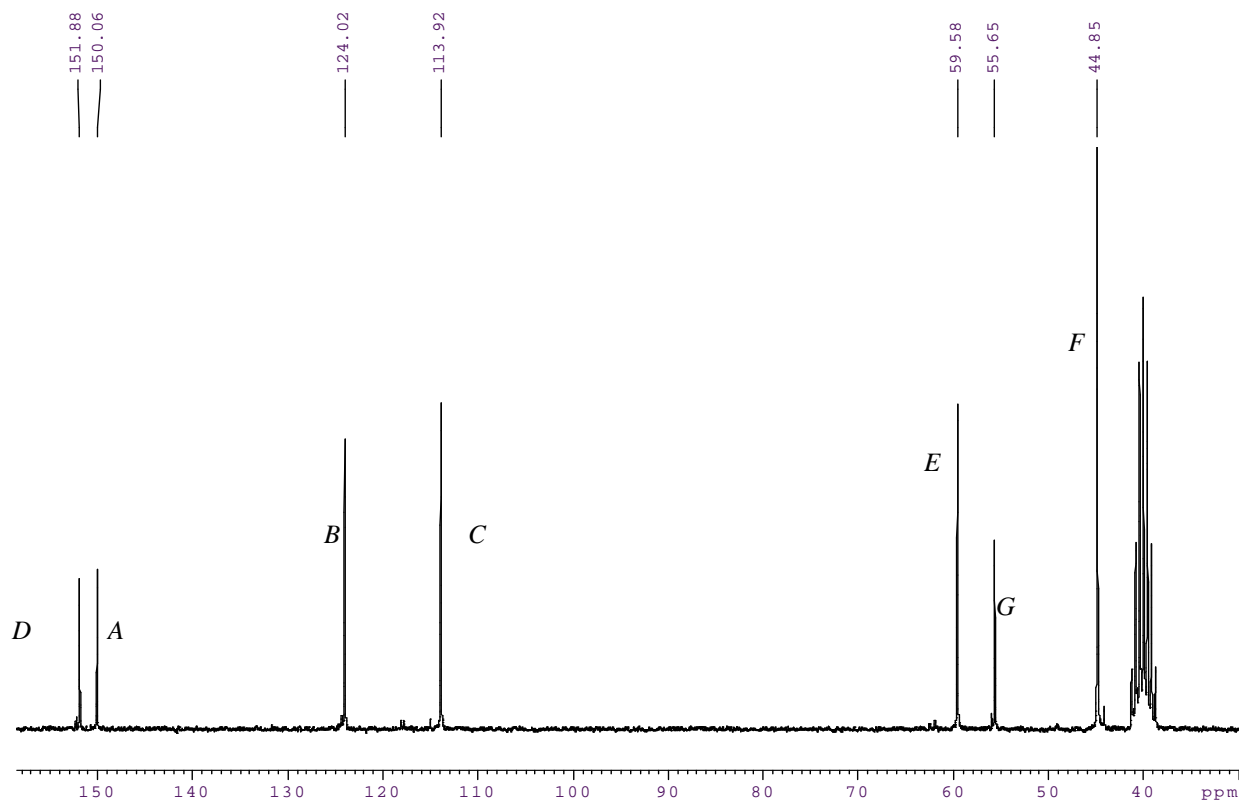


Figure 8 : Spectre RMN ¹³C du MDMAMP dans le DMSO-d₆

III Synthèse de polysulfones à motifs latéraux diméthylaminométhyle

III-1 Réaction modèle entre le MDMAMP et la DFDPS

Compte tenu de la présence des motifs diméthylaminométhyle en position ortho de la fonction phénol qui intervient dans le procédé de polymérisation utilisé pour la synthèse des polysulfones, il a été préalablement envisagé de tester la réactivité de cette fonction phénol. Cette réaction modèle a été effectuée en prenant comme réactifs le MDMAMP et la difluorodiphénylsulfone dans le DMSO en présence de carbonate de potassium (voir figure 9). Réaliser la synthèse de polymères aromatiques dans un solvant polaire aprotique comme le DMSO et en présence d'une base comme le carbonate de potassium sont des conditions expérimentales couramment utilisées.

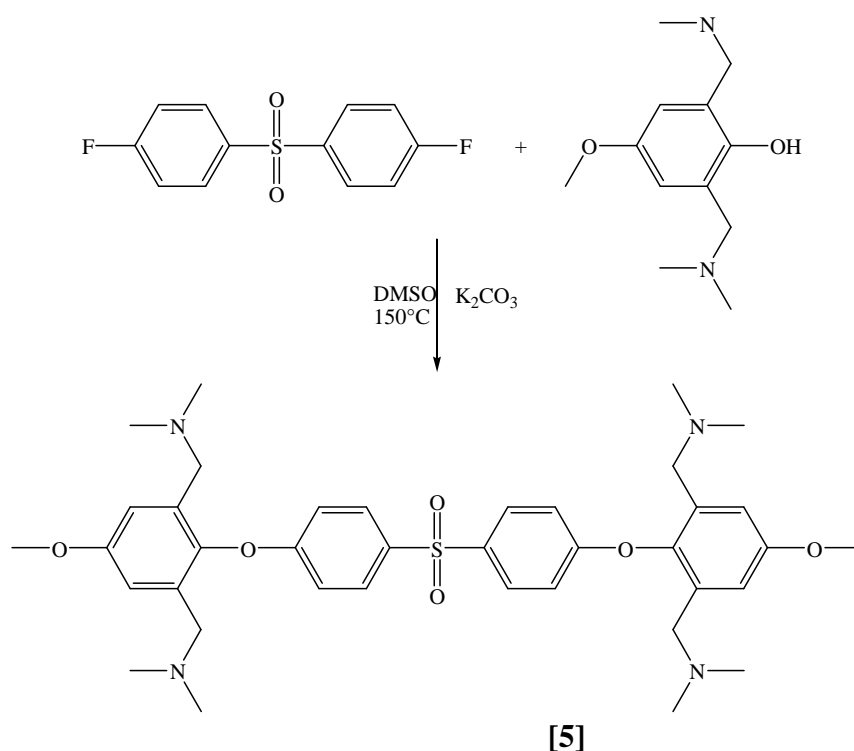


Figure 9 : Schéma de synthèse de la réaction modèle entre le MDMAMP et la DFDPS

A l'issue de la réaction, le milieu réactionnel isolé a été analysé par RMN du proton après élimination du solvant de synthèse. Comme on peut le voir sur la figure 10, l'allure du

spectre, notamment dans la zone spectrale des protons aromatiques de 6,5 à 8 ppm, ne correspond pas uniquement à celle du composé modèle attendu. En effet, on devrait observer deux pics sous la forme de doublet pour les protons aromatiques des noyaux phénylsulfone et un singulet pour les protons des noyaux benzéniques porteurs des motifs diméthylaminométhyle. Or d'autres pics de plus faible intensité sont présents et laissent penser que le composé intermédiaire correspondant à la réaction que d'une seule unité MDMAMP sur la difluorodiphénylsulfone est également présent. Ce résultat met donc en évidence au moins un effet d'encombrement stérique des motifs diméthylaminométhyle sur la réactivité de la fonction phénol.

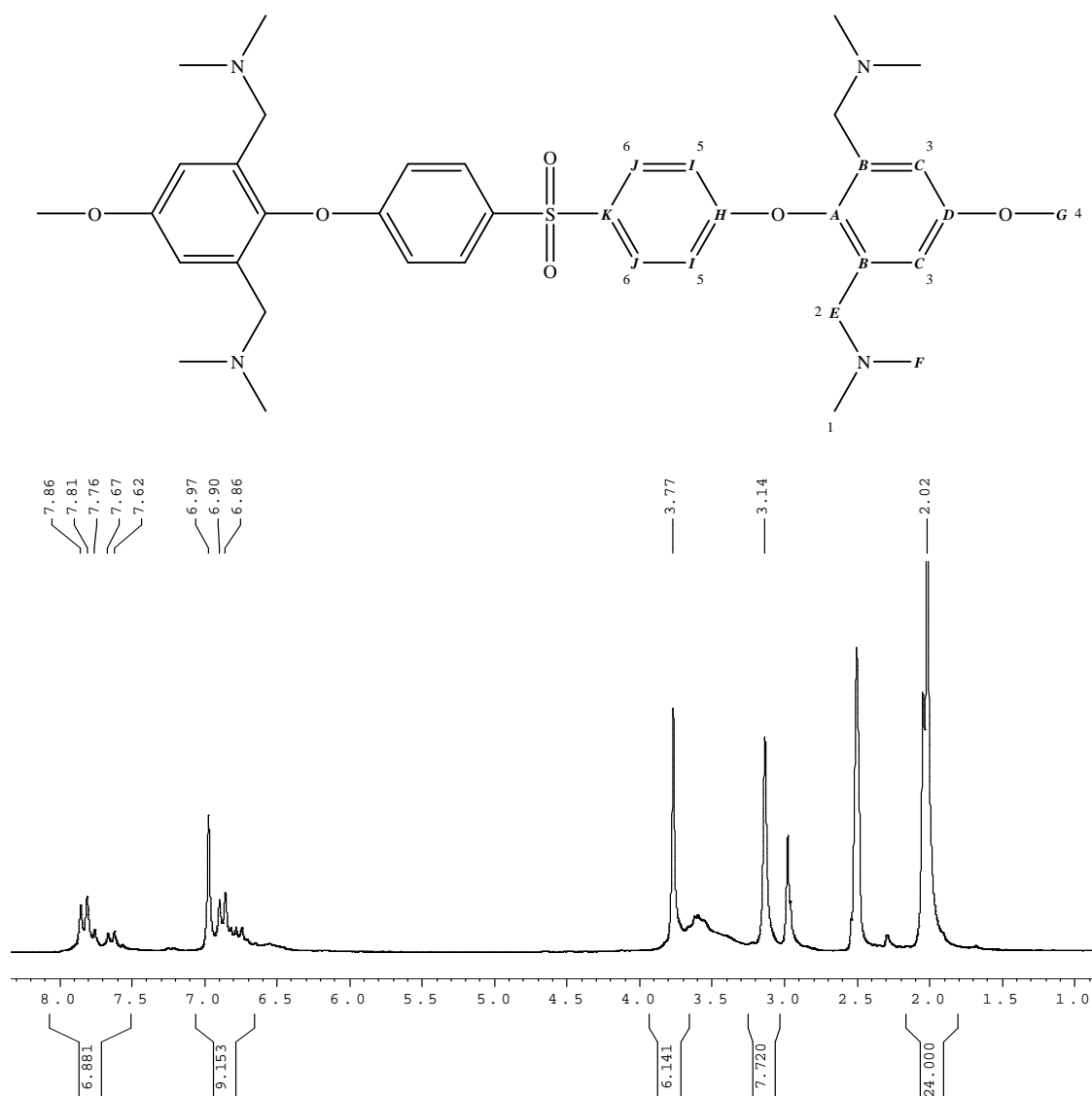


Figure 10 : Spectre RMN¹H du produit brut issu de la réaction modèle

III-2 Synthèse de polysulfones à partir du BH4DMAM2P

Dans un premier temps, des essais de polymérisation ont été envisagés en prenant comme base le K_2CO_3 , classiquement utilisé et en changeant les conditions opératoires comme la nature du solvant, la température, le temps de réaction. Tous les essais réalisés sont regroupés dans le tableau 1. Comme on peut le constater, quelles que soient les conditions opératoires testées, le polymère souhaité n'a jamais été obtenu. Une prise en masse du milieu réactionnel a été observée pour une grande partie des essais réalisés. La formation d'un gel durant la synthèse d'un polymère est souvent la conséquence d'une réticulation. On peut donc supposer que dans notre cas une température de polymérisation supérieure à 150°C , favorise une réaction secondaire conduisant au pontage des chaînes macromoléculaires dont l'origine pourrait résulter de la dégradation du monomère bisphénol. En effet, une analyse ATG du monomère bisphénol, effectuée à posteriori, fait apparaître un début de dégradation dès 150°C .

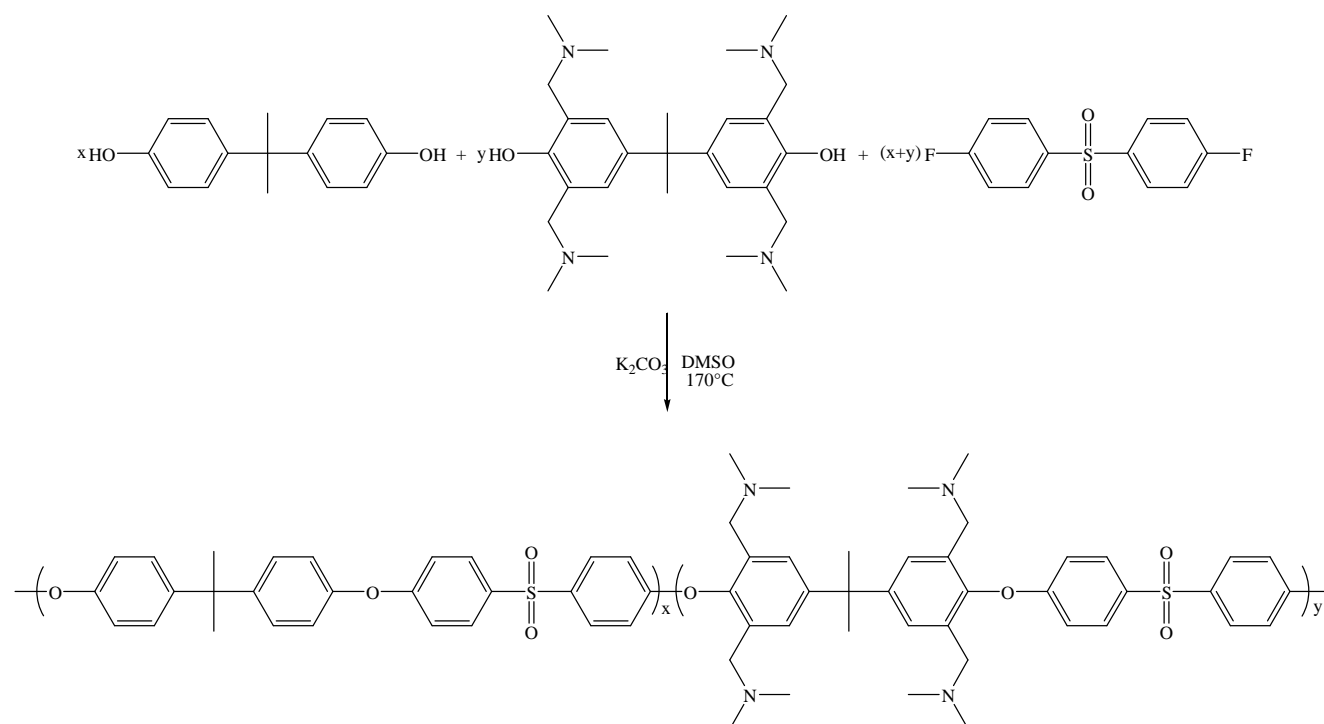


Figure 11 : Schéma de synthèse des polysulfones DFDPS /BPA/ BH4DMAM2P

Tableau 1 : Différentes conditions opératoires testées pour la synthèse des polysulfones

Numéro de manip	Solvant	Température de la réaction	Condition opératoire	Base utilisée	Résultat
1	DMSO	140°C		K ₂ CO ₃	Pas de réaction
2	DMSO	160°C	difluorodiphénylsulfone	K ₂ CO ₃	Pas de viscosité
3	DMSO	170°C		K ₂ CO ₃	Gel
4	DMAc	170°C		K ₂ CO ₃	Gel
5	DMAc	170°C	Distillation azéotropique plus longue	K ₂ CO ₃	Gel
6	DMAc	170°C	Ajout du monomère après la distillation	K ₂ CO ₃	Gel
7	dichlorobenzene	170°C		K ₂ CO ₃	Gel
8	DMSO	170°C		Cs ₂ CO ₃ CaCO ₃ ^[7]	Gel

En s'inspirant des travaux récents de Wang, la synthèse de ces polymères a été ensuite tentée en utilisant la difluorodiphénylsulfone et le carbonate de césium comme base^[6]. En adoptant ces conditions de polymérisation, Wang et al. ont montré que la réaction s'effectuait dès 130°C. En utilisant le bisphénol A comme comonomère, la synthèse (comme illustré figure 11) d'une série de polysulfones présentant un taux variable de motifs diméthylaminométhyle a pu être réalisée. La composition de ces copolymères contenant jusqu'à 40% molaire de monomère BH4DMAM2P est reportée dans le tableau 2.

Tableau 2 : Composition des polymères préparés avec le monomère BH4DMAM2P

Polymère	% molaire en BPA	% molaire en BH4DMAM2P
PS-BPA 85/BH4DMAM2P 15	85	15
PS-BPA 80/ BH4DMAM2P 20	80	20
PS-BPA 75/ BH4DMAM2P 25	75	25
PS-BPA 70/ BH4DMAM2P 30	70	30
PS-BPA 60/ BH4DMAM2P 40	60	40

III-3 Synthèse de polysulfones à partir du BHMDMAM2P

Comme pour la préparation des polymères évoquée dans le paragraphe précédent, la réaction de polymérisation a été effectuée avec succès, à 130°C en présence de carbonate de césium. Par contre huit heures de réaction suffisent pour obtenir les polymères souhaités, contre 4 jours pour les polysulfones à base de BH4DMAM2P. Cette différence de temps est due à la plus faible réactivité du monomère BH4DMAM2P qui est selon toutes probabilités la conséquence d'un effet d'encombrement stérique des motifs diméthylaminométhyle. Tous les essais réalisés sont regroupés dans le tableau 3.

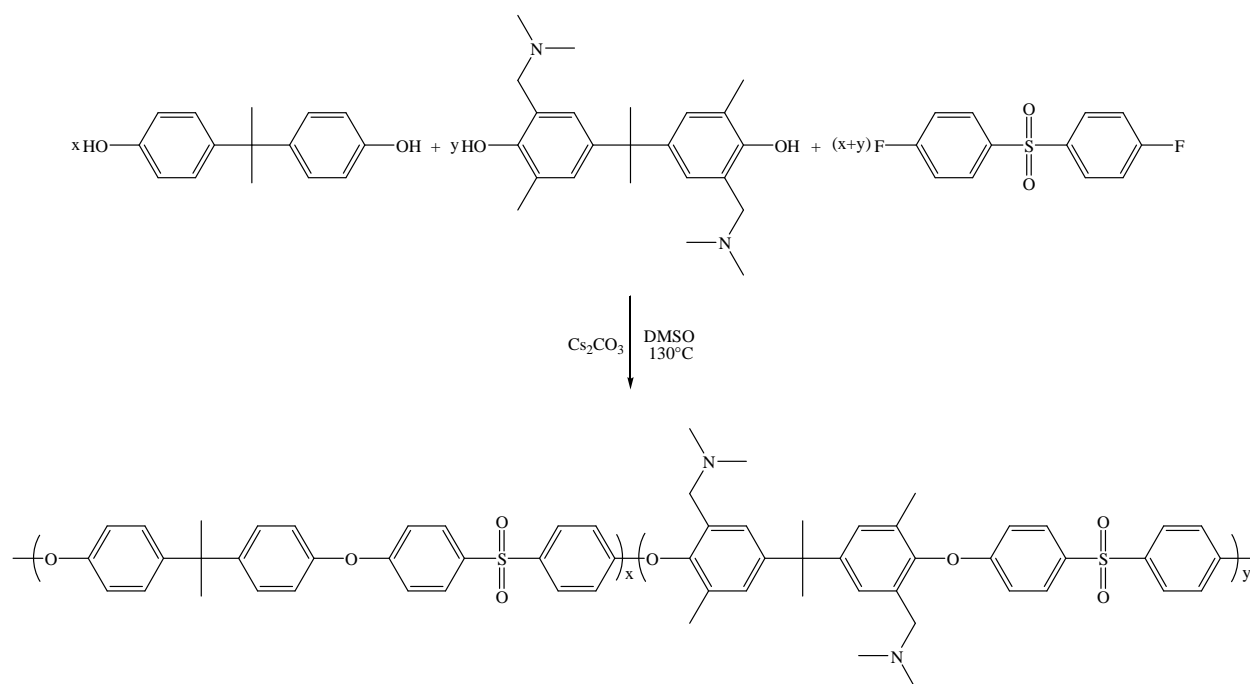


Figure 12 : Schéma de synthèse des polysulfones PS/BPA/BHMDMAM2P

Tableau 3 : Composition des polymères préparés avec le monomère BHMDMAM2P

Polymère	% molaire en BPA	% molaire en BHMDMAM2P
PS-BPA 50/ BHMDMAM2P50	50	50
PS-BPA 40/BHMDMAM2P 60	40	60
PS-BPA 25/BHMDMAM2P 75	25	75
PS-BPA 15/BHMDMAM2P 85	15	85
PS-BPA 0/BHMDMAM2P 100	0	100

III-4 Caractérisation structurale des polysulfones PS-BPA /BHMDMAM2P et PS-BPA / BH4DMAM2P

Pour confirmer la structure de tous les polymères obtenus, une analyse RMN¹H, ¹³C et DEPT a été effectuée. L'analyse de ces spectres confirme bien la structure attendue. A titre d'exemple, les spectres ¹H et ¹³C du polymère PS-BPA 0/BHMDMAM2P 100 sont reportés figures 13 et 14.

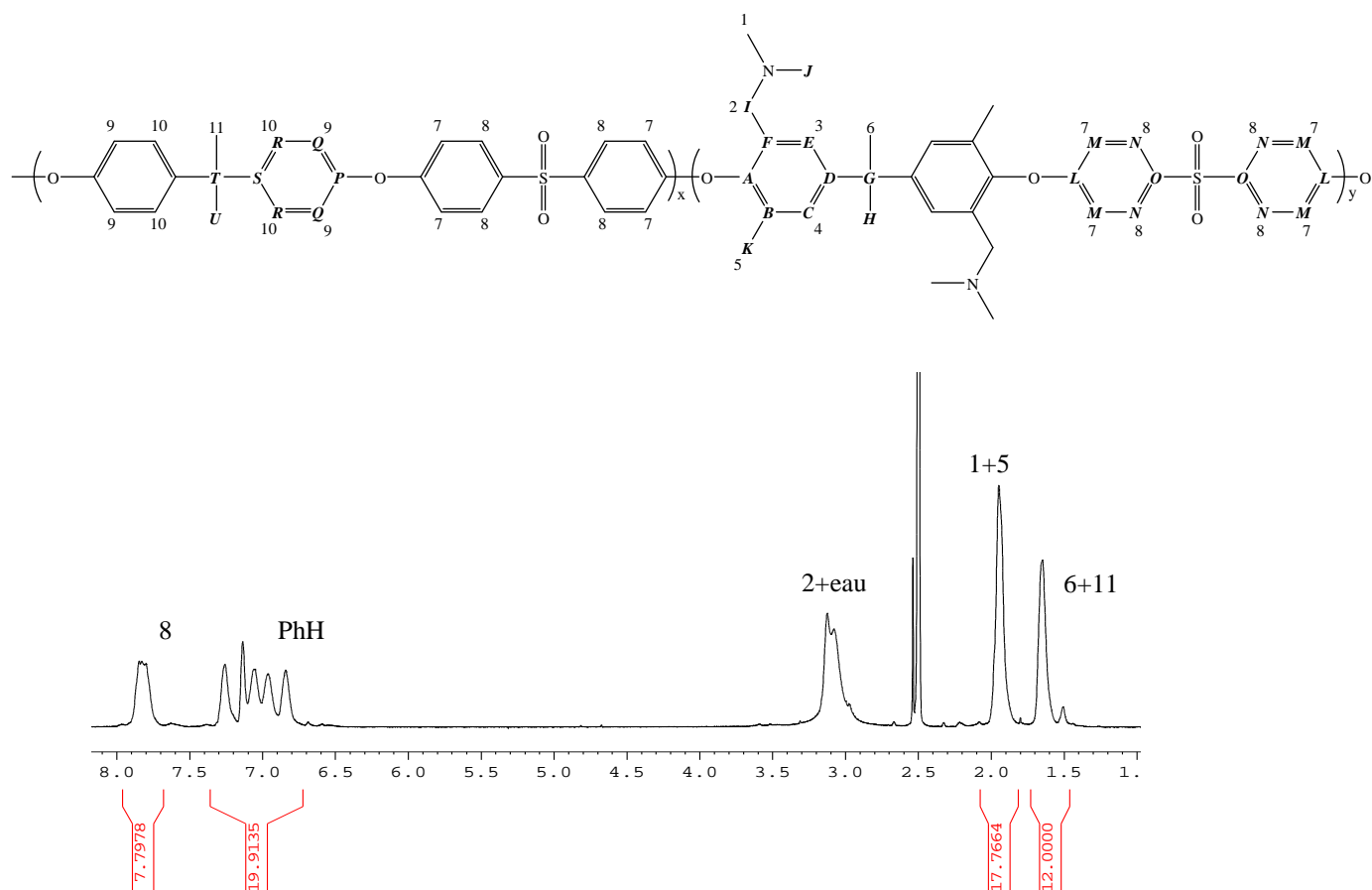


Figure 13 : Spectre RMN ^1H du polysulfone PS-BPA 50 /BHMDMAM2P 50 dans le DMSO-d_6

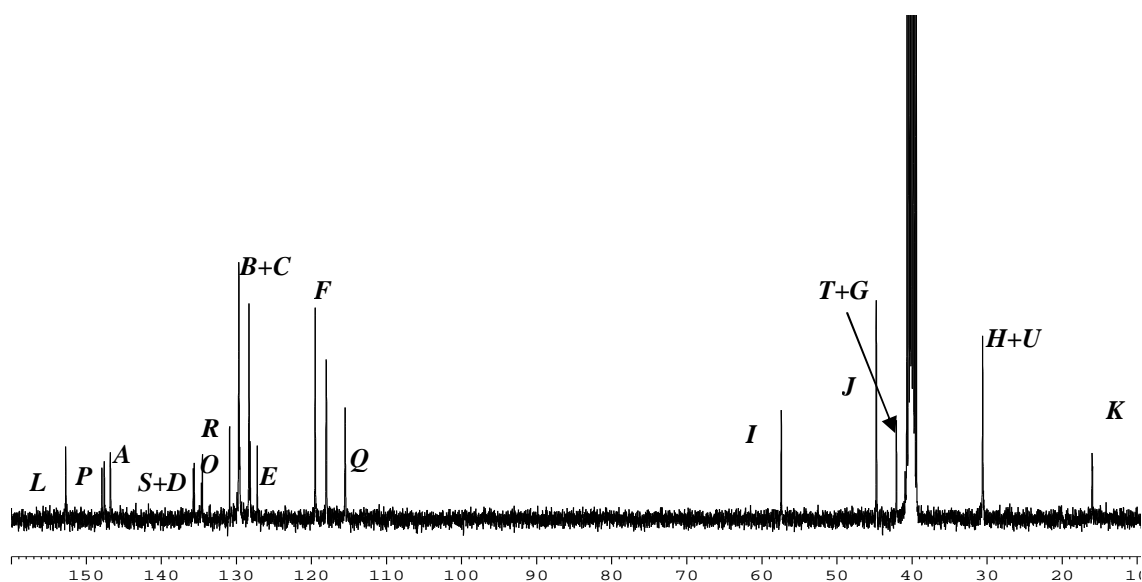


Figure 14 : Spectre RMN ^{13}C d'un polymère PS-BPA 50 /BHMDMAM2P 50 dans le DMSO-d_6

Tableau 5 : Composition réelle des polymères préparés avec le monomère BH4DMAM2P

Polymère	% molaire réel en BPA	% molaire réel en BH4DMAM2P
PS-BPA 85/BH4DMAM2P 15	84	16
PS-BPA 80/ BH4DMAM2P 20	82	18
PS-BPA 75/ BH4DMAM2P 25	74	26
PS-BPA 70/ BH4DMAM2P 30	78,5	21,5
PS-BPA 60/ BH4DMAM2P 40	59	41

IV Caractérisation thermique des polymères

L'étude du comportement thermique des polymères a été réalisée pour connaître la stabilité thermique et déterminer la température de transition vitreuse (T_g) des polymères. Comme pour les polymères évoqués dans le chapitre précédent, deux méthodes analytiques ont été utilisées.

La première est une analyse thermogravimétrique (ATG) qui permet de déterminer la dégradation thermique de notre polymère. La seconde technique utilisée est l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) qui permet de déterminer la T_g des polymères.

IV-1 Analyse thermogravimétrique

L'analyse a été effectuée sur les différents polysulfones préparés à partir du BHMDMAMP et du BH4DMAM2P. Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux suivants. Un exemple de thermogramme est représenté figure 15.

Tableau 6 : Températures de dégradation déterminées par ATG des polymères préparés avec le monomère BHMDMAMP

Polymère	Température de début de dégradation (°C)	Température à 5% en masse sous air (°C)	Température de dégradation sous hélium (°C)
PS-BPA 50/ BHMDMAM2P 50	169	313	313
PS-BPA 40/ BHMDMAM2P 60	170	310	315
PS-BPA 25/ BHMDMAM2P 75	168	260	316
PS-BPA 15/ BHMDMAM2P 85	148	295	307
PS-BPA 0/ BHMDMAM2P 100	178	299	301

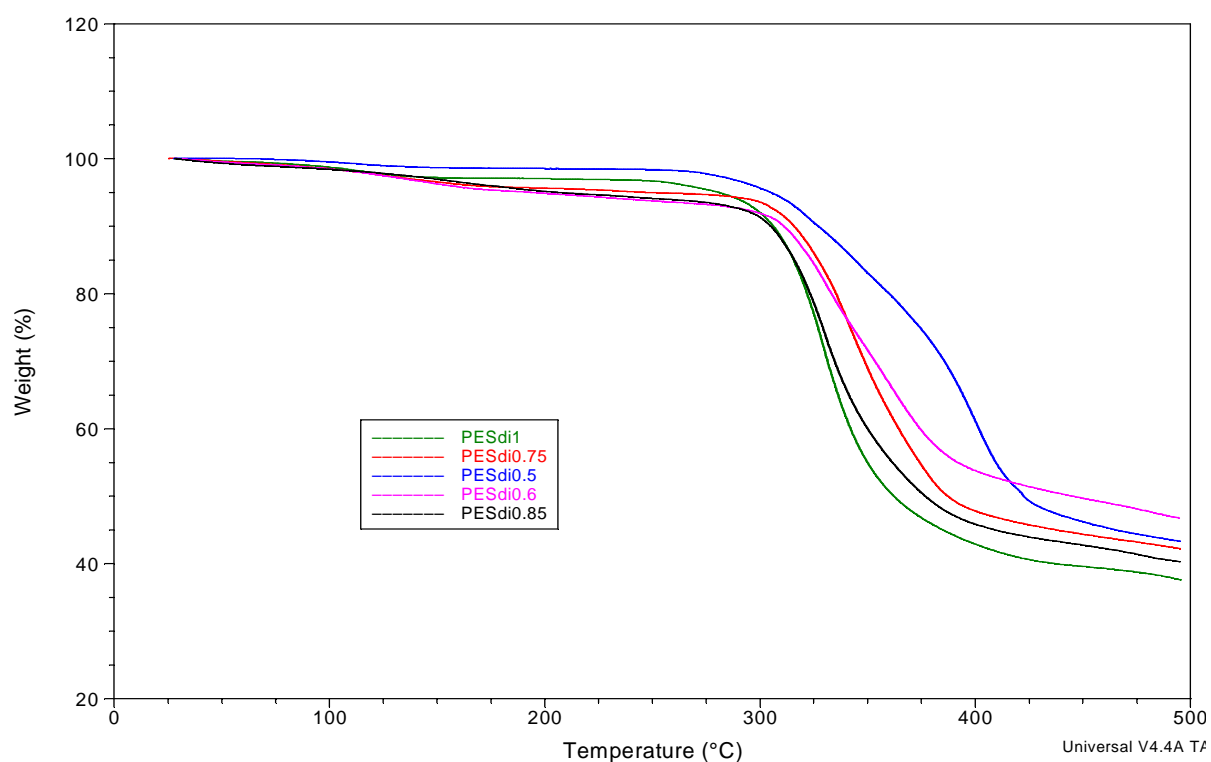
**Figure 15 : Spectre ATG sous air des polymères préparés avec le monomère BHMDMAM2P**

Tableau 7 : Températures de dégradation déterminées par ATG des polymères préparés avec le monomère BH4DMAM2P

Polymère	Température de début de dégradation (°C)	Température à 5% en masse sous air (°C)	Température de dégradation sous hélium (°C)
PS-BPA 85/ BH4DMAM2P 15	121	325	365
PS-BPA 80/ BH4DMAM2P 20	125	314	365
PS-BPA 75/ BH4DMAM2P 25	132	258	348
PS-BPA 60/ BH4DMAM2P 40	127	217	342

L'analyse ATG a ainsi mis en évidence que la stabilité thermique des polymères est fortement dépendante du taux de fonctions diméthylamine incorporées dans la chaîne. Les températures de dégradation reportées dans ces tableaux correspondent à 5% de perte en poids de l'échantillon. Sur la figure 16, on peut voir que le début de dégradation du polymère se situe vers 140°C.

Un isotherme à 150°C a été réalisé sur les polysulfones pour déterminer précisément la perte de masse du polymère. Sur le thermogramme, on constate qu'à 150°C le polymère se dégrade mais lentement. Cette perte est d'environ 5% en 41 heures (Figure 16).

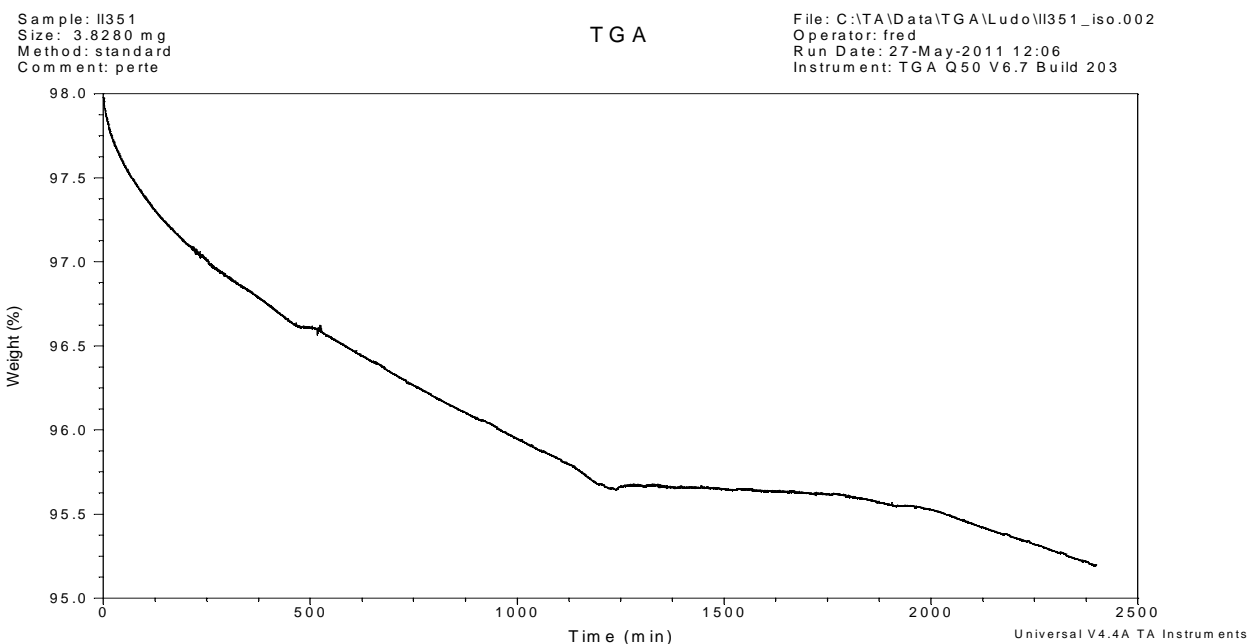


Figure 16 : ATG du polysulfone avec le monomère BH4DMAM2P à 150°C

IV-2 Analyse calorimétrique différentielle des polymères

L'analyse DSC a été réalisée pour déterminer la température de transition vitreuse de chaque polymère. On peut voir avec les tableaux 8 et 9 que les polymères ont une température de transition vitreuse relativement faible et plus basse que le polysulfone préparée avec le seul bisphénol A ($T_g=185^\circ\text{C}$). Les valeurs varient entre 140 et 110°C. Si on doit admettre que l'introduction de motifs amine tertiaire le long des chaînes tend à abaisser la T_g du polymère, par contre on n'observe pas une variation importante de cette T_g en fonction du taux de motifs diméthylamine portés par la chaîne macromoléculaire.

Tableau 8 : Température de transition vitreuse des polymères préparés avec le monomère BHMDMAM2P

Polymère	Température de transition vitreuse
PS-BPA 50/ BHMDMAM2P 50	137
PS-BPA 40/ BHMDMAM2P 60	108
PS-BPA 25/ BHMDMAM2P 75	124
PS-BPA 15/ BHMDMAM2P 85	112
PS-BPA 0/ BHMDMAM2P 100	120

Tableau 9 : Température de transition vitreuse sur les polymères préparés avec le monomère BH4DMAM2P

Polymère	Température de transition vitreuse
PS-BPA 100	185
PS-BPA 85/ BH4DMAM2P 15	137
PS-BPA 80/ BH4DMAM2P 20	133
PS-BPA 75/ BH4DMAM2P 25	128
PS-BPA 60/ BH4DMAM2P 40	119

V Synthèse de polysulfones porteurs de fonctions ammonium

La synthèse de polysulfones porteurs de fonctions ammonium a été tentée à partir des différents polymères décrits ci-dessus. Comme pour les polysulfones présentés dans le chapitre précédent, une post modification des polymères PS-BPA/BHMDMAM2P et PS-BPA/BH4DMAM2P en quaternisant les fonctions diméthylamine à l'aide de l'iodure de méthyle, a été envisagée. La réaction a été effectuée dans la DMAc à une température de 60°C pendant 12 heures.

Les polymères ainsi modifiés ont été analysés par RMN¹H et ¹³C (Figure 17 et 18). L'analyse du spectre ¹H notamment confirme bien la conversion des motifs diméthylamine en motifs ammonium comme l'atteste le pic caractéristique des méthyles des fonctions ammonium qui apparaît à 3 ppm.

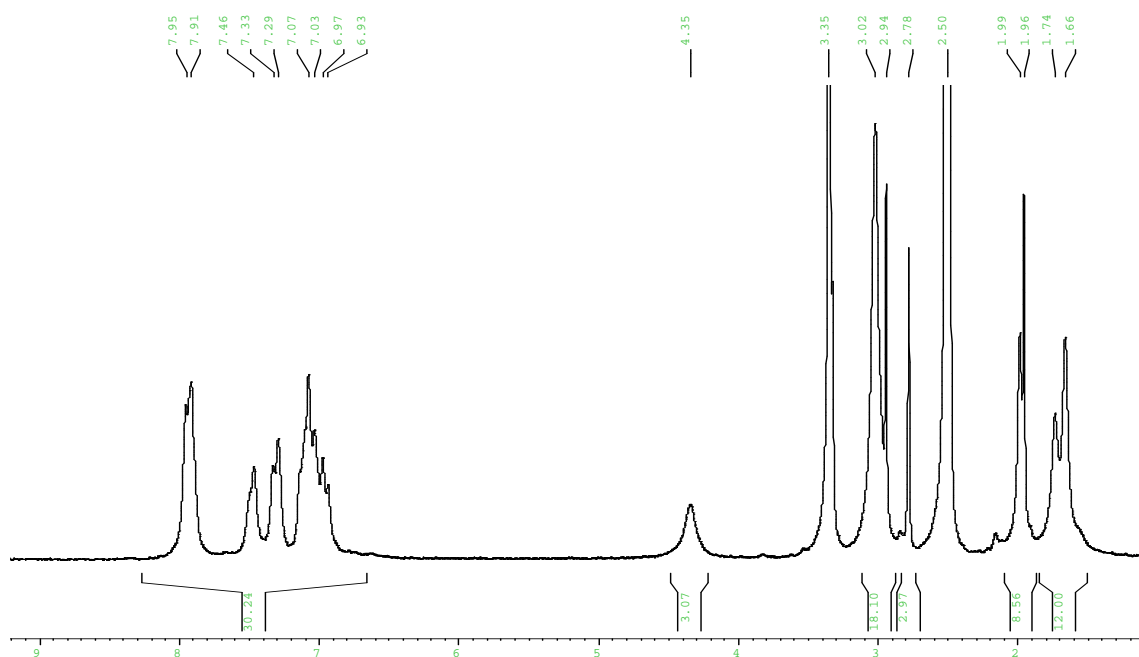


Figure 17 : Spectre RMN du proton du PS-BPA 50/BHMDMAM2P 50 quaternisé



$$M_{\text{BPA}} = 442.534$$

$$M_{\text{BHMDMAMP}} = 582.79$$

$$\text{CEI} = (2 \times 0.5) / [(0.5 \times 582.79) + (0.5 \times 442.534)]$$

$$\text{CEI} = 1,95$$

La CEI expérimentale a été déterminée par RMN¹H. Le calcul montre que la valeur de la CEI est en accord avec celle attendue.

Tableau 10 : CEI théorique et expérimentale des polymères PS-BPA/BHMDMAM2P

Polymère	CEI théorique	CEI expérimentale
PS-BPA 50/BHMDMAM2P 50	1,95	2,24
PS-BPA 40/ BHMDMAM2P 60	2,28	2,32
PS-BPA 25/ BHMDMAM2P 75	2,74	2,70
PS-BPA 15/ BHMDMAM2P 85	3,03	3,01
PS-BPA 0/ BHMDMAM2P 100	3,43	3,43

Tableau 11 : CEI théorique et expérimentale des polymères PS-BPA/BH4DMAM2P

Polymère	CEI théorique	CEI expérimentale
PS-BPA 85/BH4DMAM2P 15	1,2	1,3
PS-BPA 80/ BH4DMAM2P 20	1,63	1,48
PS-BPA 75/ BH4DMAM2P 25	1,89	2,07
PS-BPA 70/ BH4DMAM2P 30	2,38	1,74
PS-BPA 60/ BH4DMAM2P 40	2,99	3,05

Comme dans le chapitre 2, une étude relative de la stabilité des fonctions ammonium a été réalisée par analyse thermogravimétrique pour notamment déterminer la température de décomposition des fonctions ammonium. A titre d'exemple, un thermogramme est reporté Figure 19.

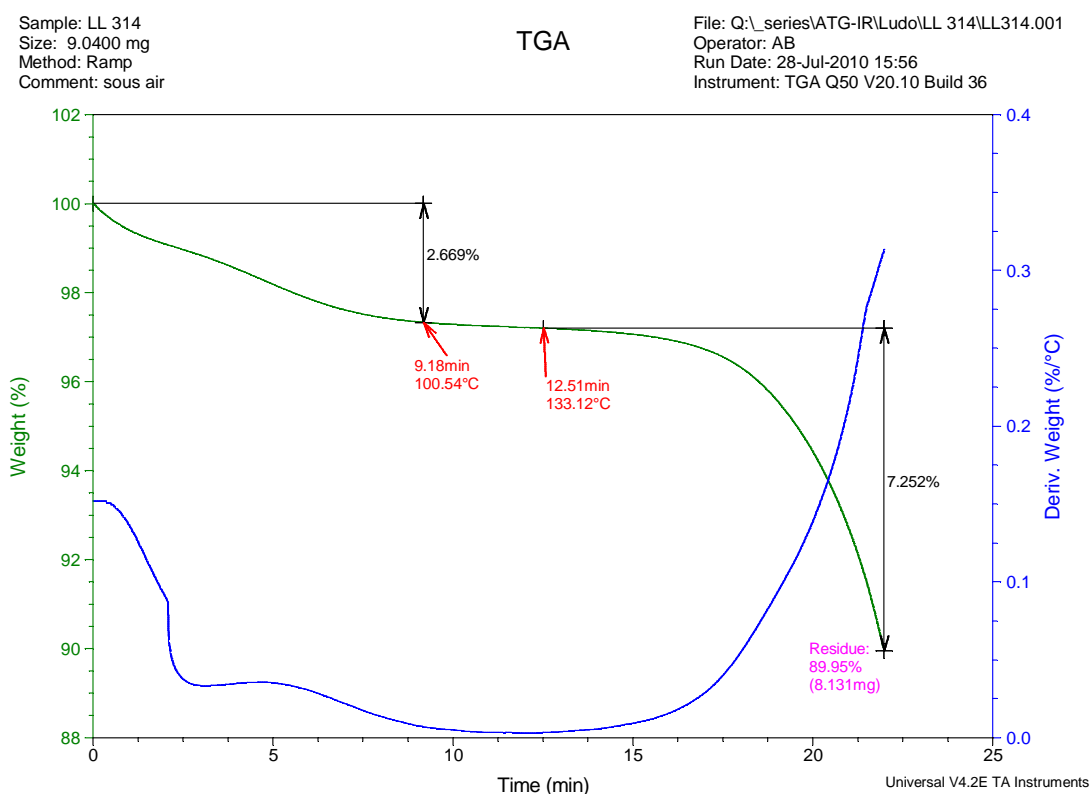


Figure 19 : Spectre ATG du polymère quaternisé PS-BPA 50/BHMDMAM2P 50

Pour tenter de mieux comprendre le profil des thermogrammes obtenus, les produits issus de la décomposition thermique ont été analysés par infra-rouge. Ainsi entre la température ambiante et 100°C, on observe un dégagement d'eau adsorbée par les polymères et qui correspond à une perte de masse de 2.6%. Le thermogramme montre ensuite une seconde perte de masse de 7.2% entre 130 et 250°C. L'analyse IR des composés formés dans ce domaine de températures révèle la présence de iodométhane et du DMAc qui est le solvant de réaction (Figure 20).

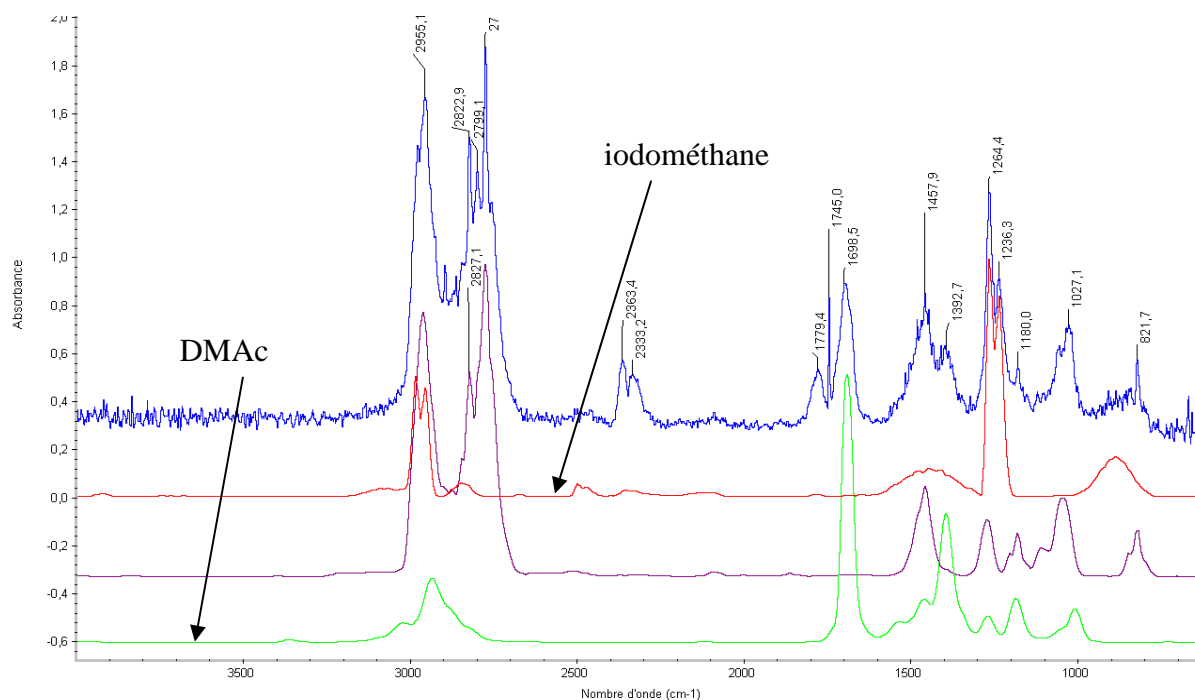
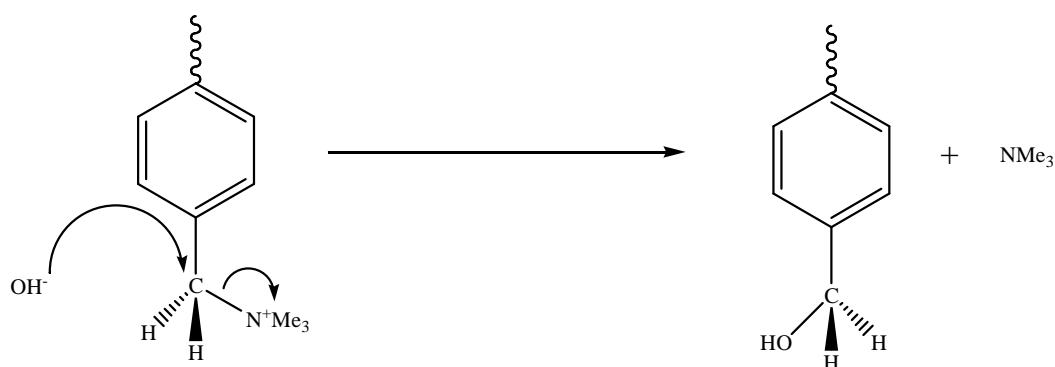


Figure 20 : Spectre IR de la dégradation du polymère

Comme décrit dans la littérature par Varcoe et al. ^[1], les cations benzyltriméthylammonium sont instables à des hautes températures. Ceci est dû aux contre ions hydroxyde ou iodure qui sont des nucléophiles suffisamment puissants pour réagir avec l'ammonium. Deux mécanismes différents sont proposés comme illustré Figure 21.



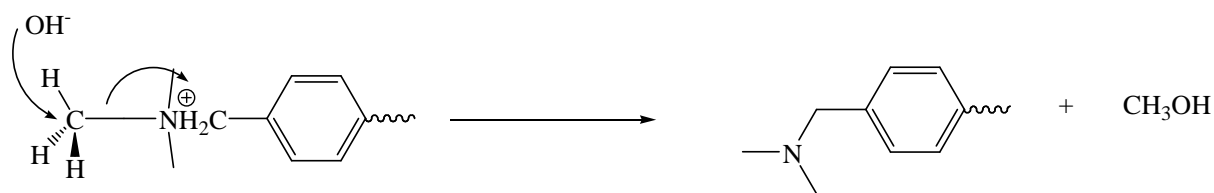


Figure 21 : Mécanismes de dégradation thermique de l'ammonium

VI Préparation des membranes

Les membranes ont été préparées selon le procédé de coulée-évaporation d'une solution de polymère. Pour cela, le polymère est mis en solution dans la NMP. Cette solution de polymère est filtrée sous pression pour éliminer d'éventuels microgels avant d'être déposée sur une plaque en verre à l'aide d'un filmographe. On procède ensuite à l'élimination du solvant par évaporation en plaçant la plaque de verre sur une plaque chauffante équipée d'un système permettant d'effectuer l'évaporation du solvant sous courant d'argon. Dans un premier temps, on fixe la température à 50°C pendant 12 heures. On monte ensuite la température à 70°C pendant 72 heures. La plaque est ensuite mise dans une étuve sous vide pendant 24 heures à 80°C pour éliminer le reste de NMP. Après ce traitement thermique, on obtient une membrane qui est décollée de la plaque de verre en la plaçant dans l'eau. Celle-ci est enfin plongée dans une solution aqueuse NaOH à 1 mol/L pendant 48 heures, pour assurer le remplacement du contre ion I^- par le contre ion OH^- . Elle est ensuite mise dans de l'eau distillée dégazée pour éviter tout phénomène de carbonatation des fonctions ammonium.

L'épaisseur des membranes obtenues varie entre 40 et 60 μm .

Seules les membranes préparées à partir des polymères PS BPA 50/BHMDMAM2P 50 et PS-BPA 25/BHMDMAM2P 75 ont pu être obtenues avec une tenue mécanique suffisante.

VII Etude du gonflement des membranes

Il est bien connu que le transport d'ions dans ce type de membrane est fortement dépendant de leur hydratation. Une mesure directe de cette propriété consiste à déterminer le gonflement d'une membrane dans l'eau. La détermination du gonflement des membranes consiste à peser la membrane à l'état anhydre puis à l'état hydraté. Le taux de gonflement est

ensuite obtenu à l'aide de la relation suivante dans laquelle m_g représente la masse de la membrane hydraté et m_s celle de la membrane sèche.

$$G = \frac{(m_g - m_s)}{m_s} * 100$$

Le protocole pour déterminer le taux de gonflement est le suivant. La membrane est mise à sécher sous vide à 80°C pendant 12 heures. La membrane sèche est ensuite pesée puis immergée dans l'eau à une température donnée pendant un temps t. Elle est ensuite sortie de l'eau, essuyée avec du papier et pesée pour déterminer sa masse à l'état hydraté m_g .

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 12 : Taux de gonflement des membranes PS-BPA 50/ BHMDMAM2P 50 et PS-BPA 25/ BHMDMAM2P 75

Polymère	Taux de gonflement à 55°C	Taux de gonflement à 90°C
PS-BPA 50/ BHMDMAM2P 50	9,7%	20%
PS-BPA 25/ BHMDMAM2P 75	18%	30%

Les valeurs que nous avons obtenues sont relativement peu élevées malgré un taux de fonctions ammonium relativement fort. Ces valeurs sont d'ailleurs inférieures à celles reportées dans la littérature.

VIII Mesure de la conductivité anionique

Les mesures de conductivité ont été réalisées sur les deux membranes préparées avec les polymères PS-BPA 25/ BHMDMAM2P 75 et PS-BPA 50/ BHMDMAM2P 50.

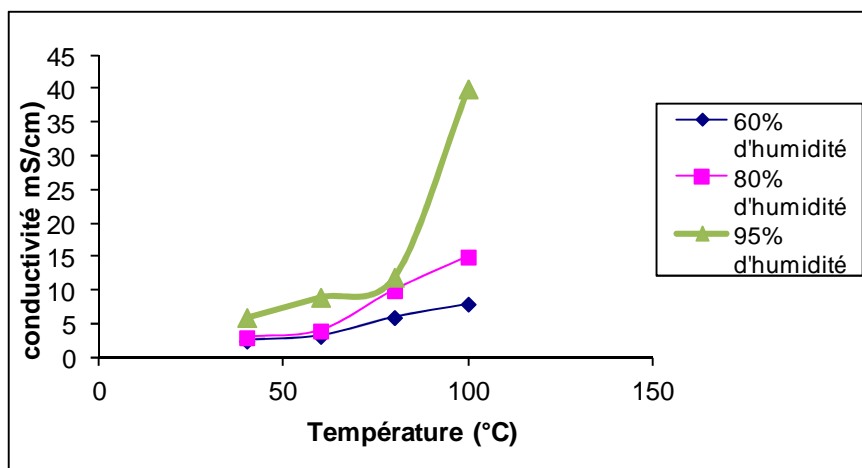


Figure 22 : Conductivités de la membrane préparée à partir du PS-BPA 25/ BHMDMAM2P 75

En ce qui concerne la membrane obtenue avec le PS-BPA 25/ BHMDMAM2P 75, on constate que la conductivité reste faible dans le domaine de température entre l'ambiante et 80°C et ce quel que soit le taux d'humidité relative envisagé. Par contre à partir de 100°C on observe une différence significative en fonction du taux d'hydratation de la membrane avec une valeur relativement élevée pour ce type de membrane lorsque le taux d'humidité relative atteint 95%.

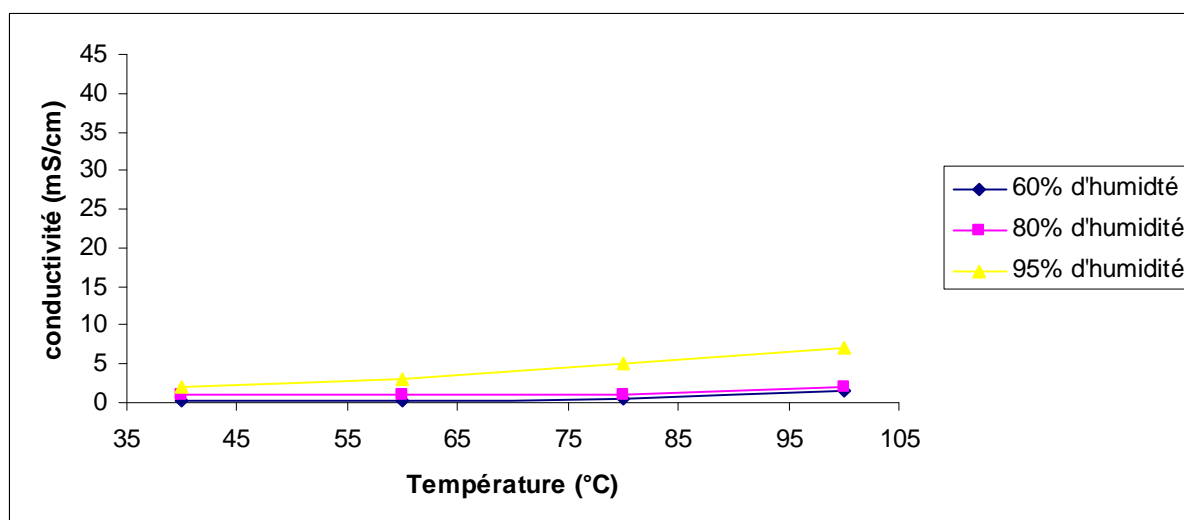


Figure 23 : Conductivités ioniques de la membrane préparée à partir du PS-BPA 50/ BHMDMAM2P 50

Comme pour la membrane préparée avec le PS-BPA 25/ BHMDMAM2P 75, la conductivité de la membrane préparée avec le PS-BPA 50/ BHMDMAM2P 50 dans le domaine de température exploré varie peu et reste faible quel que soit le taux d'humidité relative. Par contre, on n'observe pas une augmentation significative de cette conductivité à partir de 100°C. Ce résultat semble indiquer que le polymère doit posséder un taux important de monomère porteur de fonctions ammonium pour observer une conductivité significative.

IX Conclusion

Dans ce chapitre, trois monomères ont été synthétisés à partir de la même réaction de Mannich impliquant des bisphénols similaires. La synthèse de polysulfones à partir des ces différents monomères n'a pu être réalisée dans les conditions standards à cause de la dégradation des fonctions diméthylaminométhyle qui se dégradent à plus basse température. Plusieurs réactions modèles ont été réalisées pour comprendre les réactions secondaires qui empêchent la formation des polymères souhaités. Grâce à une analyse ATG couplée IR, on peut voir que les fonctions amine se dégradent à une température d'environ 150°C. Pour s'affranchir de ces problèmes, le monomère diphénylsulfone a été changé ainsi que la base pour effectuer la polymérisation dans un domaine de températures qui ne provoque pas la dégradation des monomères impliqués dans le processus de polymérisation. Ainsi la synthèse de polysulfones porteurs de fonctions diméthylaminométhyle a pu être réalisée. Leur caractérisation thermique a permis de mettre en évidence une influence des motifs diméthylaminométhyle sur la T_v des polymères. Par ailleurs une analyse thermogravimétrique a révélé une dégradation dès 150 °C des motifs diméthylaminométhyle. La transformation des fonctions diméthylamine en fonctions ammonium a pu être effectuée selon une réaction de quaternisation. Des membranes autoportantes ont pu être obtenues à partir de deux polymères. Une conductivité ionique a pu être mesurée avec des membranes préparées avec le polymère PS-BPA 50/ BHMDMAM2P 50 qui varie peu avec la température. Dans le cas de la membrane issue du polymère PS-BPA 25/ BHMDMAM2P 75 une conductivité de l'ordre de 4.10^{-2} mS/cm a pu être mesurée à un taux d'hydratation élevé.

Références bibliographiques

- [1] J. R. Varcoe, R. C. T. Slade, Prospects for alkaline anion-exchange membranes in low temperature fuel cells, *Fuel Cells*, 2005, Vol. 5, 2.
- [2] Harry Heaney, George Papageorgiou, The use of bis(aminol) ethers derived from aliphatic primary amines in the synthesis of secondary and tertiary amines, *Tetrahedron*, 1996, Vol. 52, 3473-3486.
- [3] Dazhong Fan, Masahiko Taniguchi, Zhen Yao, Savithri Dhanalekshmi, Jonathan S. Lindsey, 1,9-Bis(N,N-dimethylaminomethyl)dipyrromethanes in the synthesis of porphyrins bearing one or two meso substituents, *Tetrahedron*, 2005, Vol. 61, 10291-10302.
- [4] Maurilio Tramontini, Luigi Angiolini, Further advances in the chemistry of Mannich bases, *Tetrahedron*, 1990, Vol. 46, 1791-1837.
- [5] Yang Song, Tian Tian, Ping Wang, Hanping He, Wulue Liu, Xiang Zhou, Xiaoping Cao, Xiao-Lian Zhang, Xin Zhou, Phenol quaternary ammonium derivatives: charge and linker effect on their DNA photo-inducible cross-linking abilities, 2006, Vol. 4, 3358-3366.
- [6] Junhua Wang, Jing Wang, Shenghai Li, Suobo Zhang, Poly(arylene ether sulfone)s ionomers with pendant quaternary ammonium groups for alkaline anion exchange membranes: Preparation and stability issues, *J. Membr. Sci.*, 2011, Vol. 368, 246-253.
- [7] Abbas-Alli, G. Shaikh, Allan S. Hay, Synthesis and characterization of soluble, fluorescent poly(arylene ether)s, poly(arylene thioether)s, and poly(arylene sulfone)s containing 1,3,5-triphenylbenzene segments, 2001, Vol. 40, 496-510.

<u>I INTRODUCTION.....</u>	<u>118</u>
<u>II SYNTHESE DE POLYARYLENE ETHERS FLUORES PORTEURS DE FONCTIONS AMINE TERTIAIRE</u>	<u>119</u>
II-1 Synthèse des polymères à partir des monomères 10FBP/BPA/ BHMDMAM2P	119
II-2 Caractérisation des polymères.....	121
<u>III CARACTERISATION DES POLYMERES</u>	<u>123</u>
III-1 Analyse thermique des polymères par ATG	123
III-2 Analyse calorimétrique différentielle	123
<u>IV SYNTHESE DE POLYARYLENE ETHERS FLUORES PORTEURS DE FONCTIONS AMMONIUM</u>	<u>124</u>
<u>V PREPARATION DE MEMBRANES</u>	<u>126</u>
<u>VI ETUDE DU GONFLEMENT DANS L'EAU</u>	<u>126</u>
<u>VII MESURE DE LA CONDUCTIVITE ANIONIQUE</u>	<u>127</u>
<u>VIII SOLUBILITE DES POLYMERES.....</u>	<u>128</u>
<u>IX CONCLUSION.....</u>	<u>129</u>
<u>REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE</u>	<u>130</u>

I Introduction

Dans le cadre de notre travail, la conception de polymères conducteurs anioniques susceptibles d'être utilisés comme liant d'électrode a été également envisagée. Comme pour la membrane, le rôle majeur de ce liant est d'assurer le transport des anions vers les grains de catalyseur. Mais à l'inverse de la membrane, il doit être perméable à l'hydrogène et l'oxygène. Par ailleurs, le caractère hydrophile de ce polyélectrolyte ne doit pas être trop important afin d'éviter la présence d'une quantité d'eau trop importante dans les électrodes. Par ailleurs, pour la mise en œuvre de ces liants d'électrodes, si l'utilisation d'un solvant est nécessaire, il est néanmoins souhaitable d'avoir recours à des solvants qui s'éliminent facilement et qui donc ne restent pas adsorbés à la surface des grains de catalyseurs. Idéalement, l'utilisation de l'eau ou de mélanges eau alcool est la solution à privilégier pour éviter la pollution des électrodes par le solvant de mise en œuvre des liants.

Pour tenter de trouver une solution qui satisfasse les conditions de mise en œuvre et les propriétés requises d'un liant d'électrode, nous avons envisagé la synthèse de polymères partiellement fluorés. La raison pour laquelle nous avons cherché à introduire des motifs fluorés dans la chaîne est double : d'abord cela augmente le caractère hydrophobe du polymère et ensuite on peut dans une certaine mesure améliorer la solubilité du polymère. Pour obtenir ces polymères, nous avons utilisé comme évoqué dans le chapitre précédent, la voie de synthèse qui repose sur la polymérisation de monomères porteurs de fonctions diméthylamine avec dans le cas présent un comonomère fluoré.

II Synthèse de polyarylène éthers fluorés porteurs de fonctions amine tertiaire

La préparation de ces polymères se fait dans les mêmes conditions que la synthèse des polysulfones vue précédemment. Nous avons ainsi utilisé la réaction de substitution nucléophile aromatique. Les monomères mis en jeu sont le BHMDMAM2P, le bisphénol A et le décafluorobiphényle (10FBP) comme monomère fluoré. Avec ce type de monomère dont la réactivité est plus grande que celle de la difluorodiphénylsulfone, la synthèse des polymères a pu être réalisée dans des conditions de température modérées, soit 80°C^{[1],[2],[3],[4]}. La masse visée pour ces polymères est de $M_n=25000$. Pour contrôler la longueur des chaînes et atteindre ainsi cette masse molaire, la réaction de polymérisation a été menée en jouant sur le rapport molaire des monomères utilisés mais de telle façon que les bouts de chaînes soient de type 10FBP.

II-1 Synthèse des polymères à partir des monomères 10FBP/BPA/BHMDMAM2P

Compte tenu de la réactivité du décafluorobiphényle, la réaction de polycondensation a pu être réalisée sans difficulté à 80°C. A cette température, le procédé de synthèse est plus simple que celui utilisé pour la préparation des polymères évoquée dans le chapitre précédent car l'utilisation d'un Dean-Stark n'est pas nécessaire. Une série de polymères a ainsi été obtenue en faisant varier la quantité de monomère aminé introduit dans la chaîne. Le schéma de synthèse est représenté figure 1. Les différents polymères obtenus sont regroupés dans le tableau 1.

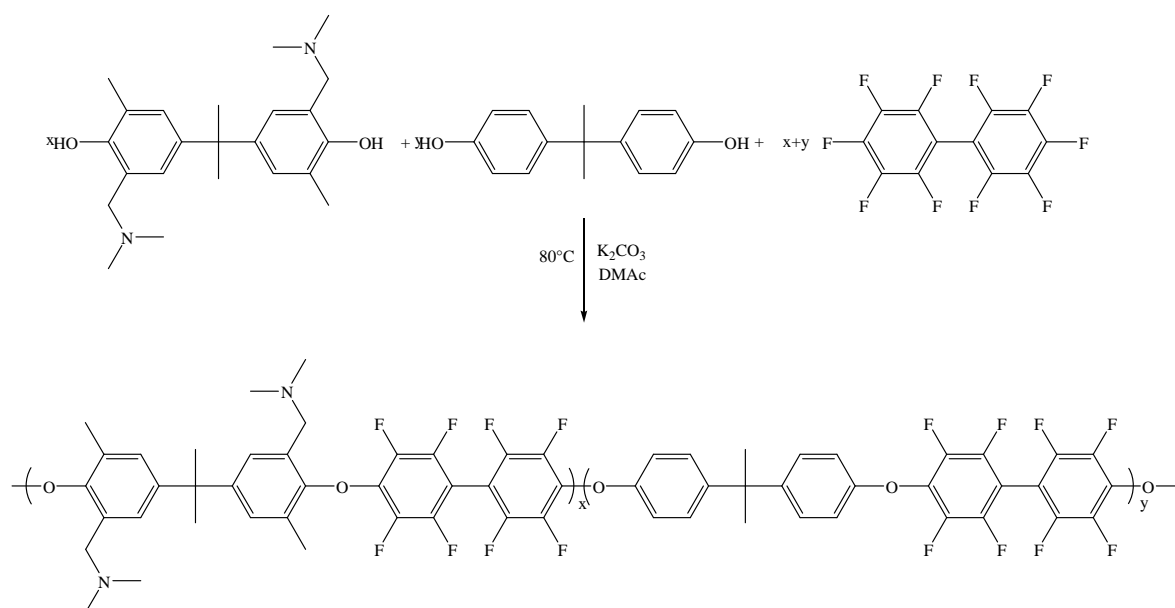


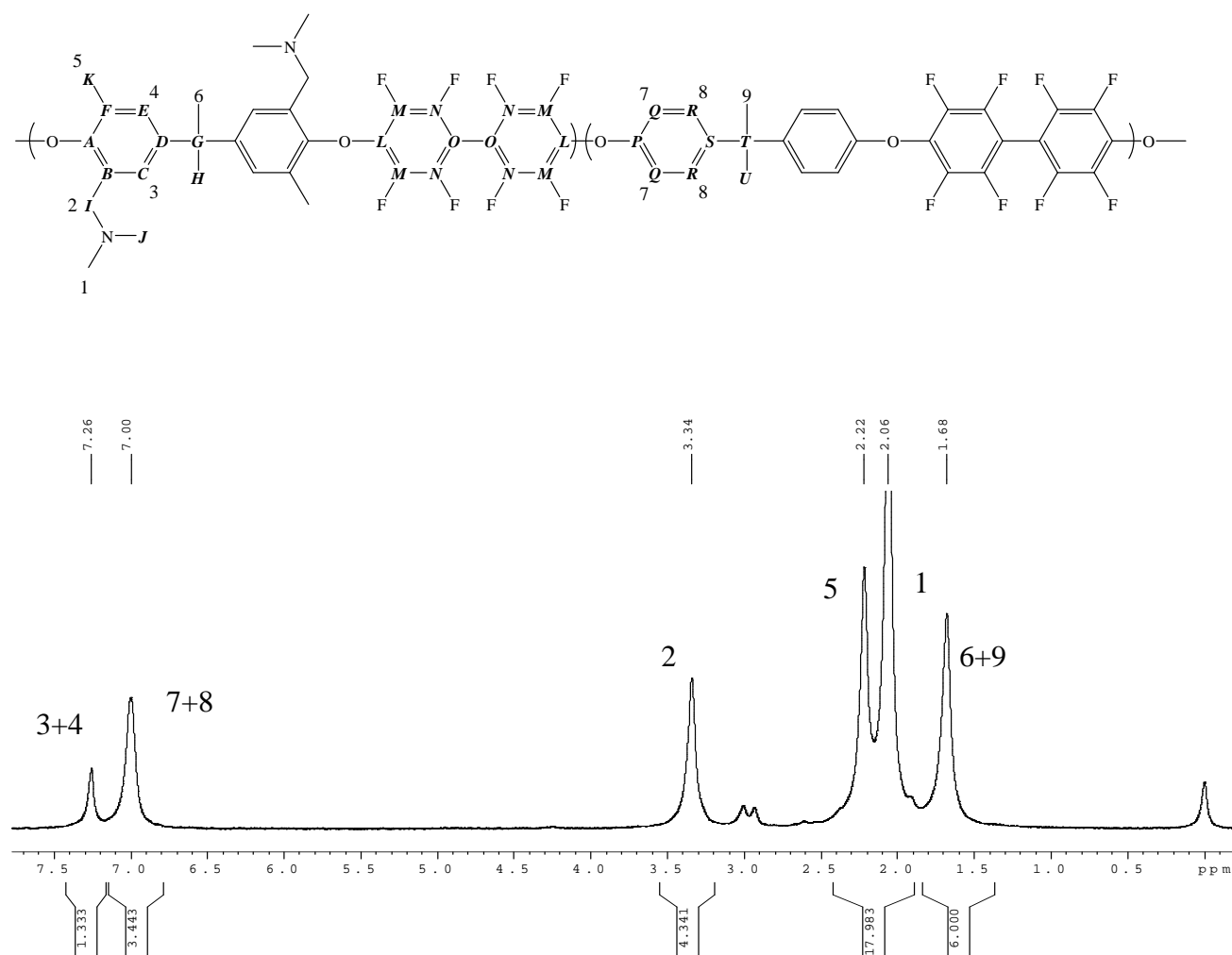
Figure 1 : Schéma de synthèse des polymères 10FBP/BPA/ BHMDMAM2P

Tableau 1 : Composition des polymères préparés avec le monomère BHMDMAM2P

Polymère	% molaire en BPA	% molaire en BHMDMAM2P
10FBP/BPA 75/ BHMDMAM2P 25	75	25
10FBP/BPA 50/ BHMDMAM2P 50	50	50
10FBP/BPA 38/ BHMDMAM2P 62	38	62
10FBP/BPA 25/ BHMDMAM2P 75	25	75
10FBP/BPA 0/ BHMDMAM2P 100	0	100

II-2 Caractérisation des polymères

Ces polymères ont été caractérisés par RMN¹H, ¹³C, ¹⁹F. Les spectres RMN¹H et ¹³C confirment la structure de chaque polymère attendu. En effet, on note bien la présence à 3,34 ppm du pic caractéristique des protons du groupe CH₂ porteur du motif diméthylamine qui confirme l'intégration du monomère BHMDMAM2P dans la chaîne du polymère. Quant au spectre fluor, on observe bien les pics à 140 et 150 ppm qui correspondent aux fluors des motifs 10FBP incorporés dans la chaîne alors que les pics à 161, 151 et 137,8 ppm sont eux caractéristiques des fluors des motifs aux extrémités de chaîne. En ce qui concerne le spectre ¹³C, on peut identifier des pics caractéristiques de carbones correspondant aux différentes unités structurales comme celui à 58,9 ppm qui confirme la présence de l'unité structurale BHMDMAM2P et celui à 115,3 ppm qui correspond à un carbone de l'unité 10FBP.



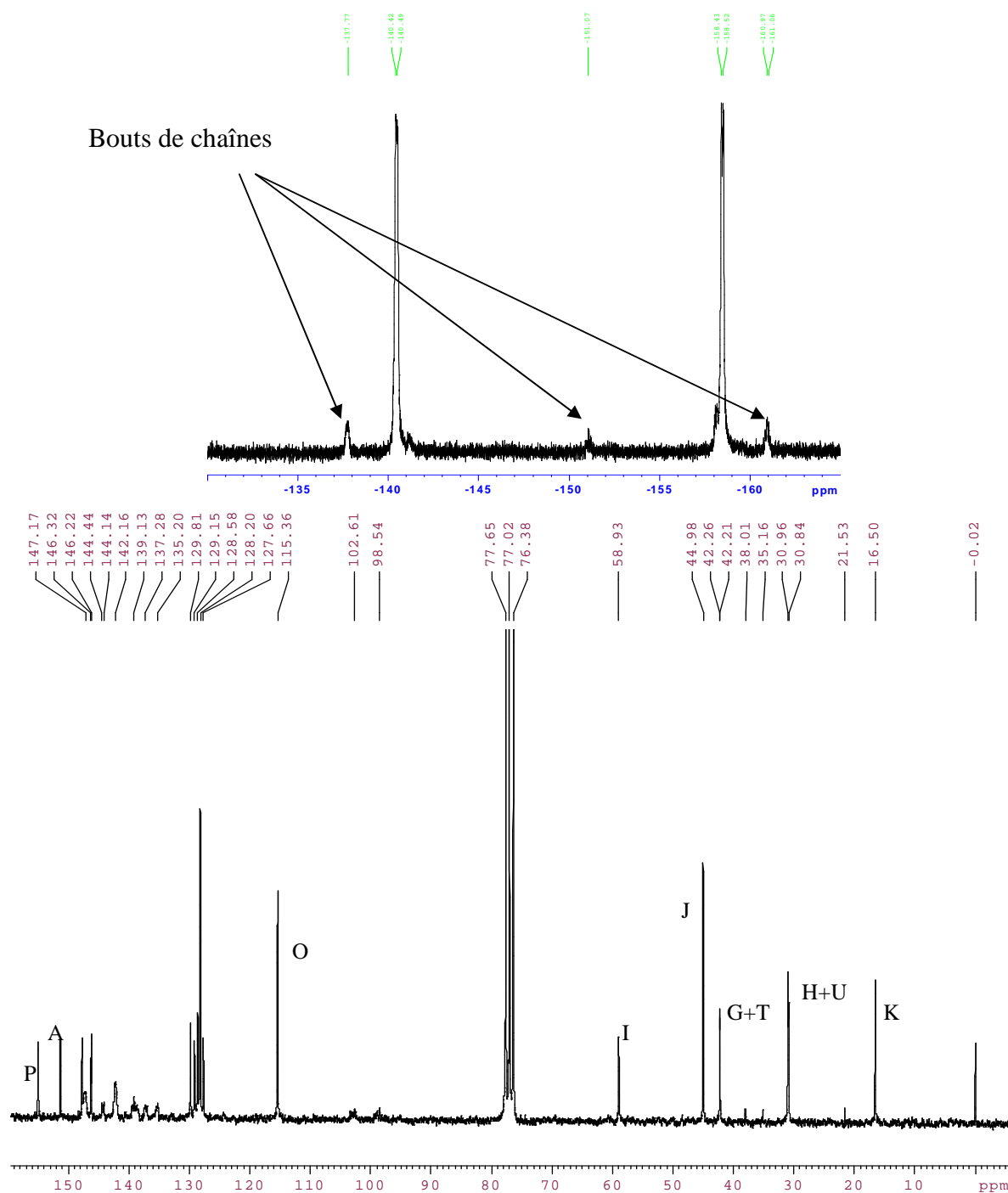


Figure 2 : Spectre RMN¹H, ¹³C et ¹⁹F du polymère 10FBPBPA 0/ BHMDMAM2P

III Caractérisation des polymères

III-1 Analyse thermique des polymères par ATG

Les températures de début de dégradation sont conformes à la température de dégradation des fonctions amine tertiaire vue précédemment. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau 2.

Tableau 2 : Stabilité thermique des polymères

Polymère	Température de début de dégradation sous air (°C)	Température (°C) à 5% en perte de poids	Température de dégradation sous Hélium (°C)
10FBP/BPA 75/ BHMDMAM2P 25	178	357	360
10FBP/BPA 50/ BHMDMAM2P 50	159	304	309
10FBP/BPA 38/ BHMDMAM2P 62	182	299	300
10FBP/BPA 25/ BHMDMAM2P 75	158	293	299
10FBP/BPA 0/ BHMDMAM2P 100	155	283	284

III-2 Analyse calorimétrique différentielle

Comme pour les polymères décrits dans les chapitres précédents, une étude par DSC a été réalisée pour déterminer la T_g de chaque polymère. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau 3 ci-dessous. Comme on peut le constater, l'introduction de motifs diméthylaminométhyle le long de la chaîne macromoléculaire tend à abaisser de façon modérée la T_g des polymères. Cet effet semble d'ailleurs être plus marqué lorsqu'on passe de 0% du monomère BHMDMAM2P^[5] à 25% d'incorporation.

Tableau 3 : Détermination de la Tg des polymères par DSC

Polymère	Tg en °C
10FBP/BPA 75/ BHMDMAM2P 25	134
10FBP/BPA 50/ BHMDMAM2P 50	120
10FBP/BPA 38/ BHMDMAM2P 62	124
10FBP/BPA 25/ BHMDMAM2P 75	108
10FBP/BPA 0/ BHMDMAM2P 100	103

IV Synthèse de polyarylène éthers fluorés porteurs de fonctions ammonium

La quaternisation des polymères a été réalisée avec l'iodure de méthyle. La réaction s'effectue à 60°C dans le DMSO. Le rendement de la réaction est de 95%.

Tableau 4 : Récapitulatif des CEI théoriques des polymères

Polymère	CEI théorique
10FBP/BPA 75/ BHMDMAM2P 25	0,89
10FBP/BPA 50/ BHMDMAM2P 50	1,68
10FBP/BPA 38/ BHMDMAM2P 62	2
10FBP/BPA 25/ BHMDMAM2P 75	2,39
10FBP/BPA 0/ BHMDMAM2P 100	3,01

Des tests en température ont été réalisés sur l'un des polymères quaternisés pour évaluer la stabilité des fonctions ammonium. Le polymère a été chauffé à différentes températures entre 60°C et 140°C. Les échantillons ont été laissés 2 jours à ces températures. L'analyse RMN¹H montre que les fonctions amine commencent à se dégrader à partir de 120°C (Figure 3). Cette constatation a été également confirmée par l'analyse thermogravimétrique qui fait apparaître une dégradation du polymère à partir de 130°C (Figure 4).

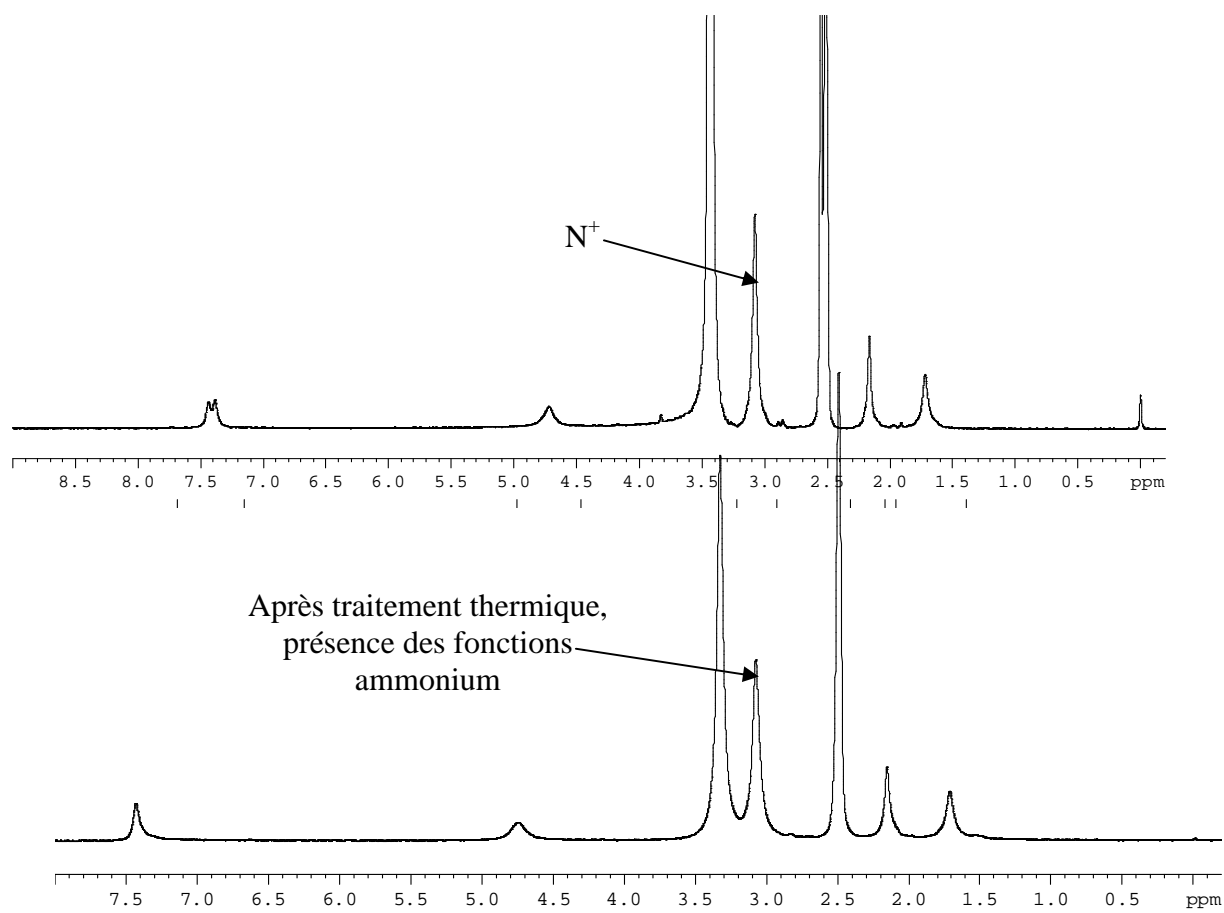


Figure 3 : Spectre RMN ^1H d'un polymère porteur de fonctions ammonium

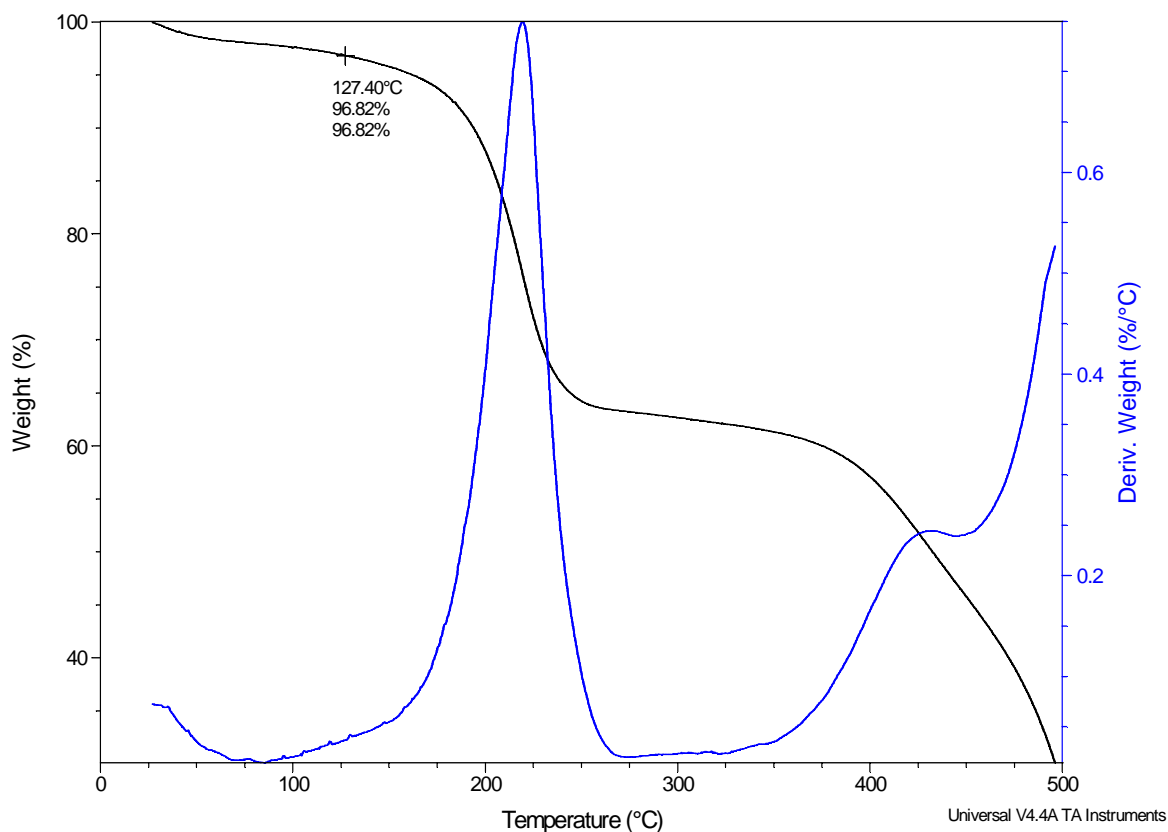


Figure 4 : Spectre ATG du polymère porteur de fonctions ammonium

V Préparation de membranes

Des membranes ont été préparées selon le mode opératoire évoqué dans le chapitre précédent. Les polymères sont mis en solution puis filtrés pour éliminer les microgels. Malheureusement toutes les membranes se sont révélées plus ou moins fragiles. Par voie de conséquence seules quelques mesures de gonflements à l'eau ont pu être réalisées avec les membranes les plus tenaces

VI Etude du gonflement dans l'eau

L'étude du gonflement des membranes suffisamment tenaces pour être manipulées a été effectuée à deux températures. Le mode opératoire est identique à celui décrit au chapitre 3. Les valeurs sont obtenues à l'aide de la relation suivante :

$$G = \frac{(m_g - m_s)}{m_s} * 100$$

Avec m_g correspondant à la masse de la membrane hydratée et m_s correspondant à la masse de la membrane sèche.

Tableau 5 : Valeurs du gonflement à l'eau des polymères

	Taux de gonflement à 55°C	Taux de gonflement à 90°C
10FBP/BPA 75/ BHMDMAM2P 25	4%	
10FBP/BPA 50/ BHMDMAM2P 50		
10FBP/BPA 38/ BHMDMAM2P 62	15%	20%

A partir des valeurs obtenues on peut considérer que ces polymères ont un caractère un peu moins hydrophile que leurs homologues préparés avec le monomère diphénylsulfone évoqués dans le chapitre précédent.

VII Mesure de la conductivité anionique

La conductivité ionique de ces polymères et plus précisément le 10FBP/BPA 50/ BHMDMAM2P 50 et le 10FBP/BPA 38/ BHMDMAM2P 62 a été déterminée à partir d'un demi assemblage membrane électrode (mesures réalisées par le CEA Grenoble). La valeur trouvée pour le 10FBP/BPA 50/ BHMDMAM2P 50 est de 30 mS/cm et 35 mS/cm pour le 10FBP/BPA 38/ BHMDMAM2P 62. Ces valeurs sont en accord avec celles reportées dans la littérature.

VIII solubilité des polymères

L'évaluation de la solubilité de ces polymères a exclusivement concerné différents alcools et leurs mélanges avec l'eau. En effet, cette étude avait pour but de trouver un solvant qui soit adapté à la préparation d'électrodes. Les tests ont montré que ces polymères n'étaient solubles ni dans les alcools tels que le méthanol ou l'éthanol, ni dans l'eau. Par contre, pour les polymères 10FBP/BPA/ BHMDMAM2P nous avons pu constater qu'ils étaient solubles à température ambiante dans un mélange eau/méthanol 1/3 et ce à une concentration de 20%.

IX Conclusion

La préparation de polymères aromatiques fluorés porteurs de fonctions ammonium peut être réalisée dans des conditions relativement douces à partir du décafluorobiphényle. Bien que l'introduction de fonctions ammonium affecte la température de transition vitreuse, celle-ci reste néanmoins supérieure à 100°C. Pour l'utilisation de ces polymères comme liant d'électrode, le fait que certains de ces polymères soient solubles dans un mélange eau alcool est un point capital car on peut favorablement envisager de les mettre en œuvre (technique d'imprégnation type jet d'encre) sous la forme d'une solution contenant également le catalyseur. Le gonflement à l'eau relativement faible de ces polymères est également un facteur important pour éviter une trop forte présence d'eau au niveau des grains de catalyseur. Par ailleurs la conductivité ionique semble correcte pour ce type d'électrolyte.

Reference Bibliographique

- [1] Junhua Wang, Zhuo Zhao, Feixiang Gong, Shenghai Li, Suobo Zhang
Synthesis of soluble poly(arylene ether sulfone) ionomers with pendant quaternary ammonium groups for anion exchange membranes
Macromolecules, 2009, Vol. 42, 8711-8717.
- [2] Heung Chan Lee, Hyun Sil Hong, You-Mee Kim, Sung Ho Choi, Ming Zi Hong, Hyun Suk lee, Keon Kim
Preparation and evaluation of sulfonated-fluorinated poly(arylene ether)s membranes for a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC)
Electrochimica Acta, 2004, Vol. 49, 2315-2323.
- [3] Weiwei Tie, Zhenxin Zhong, Pushan Wen, Myong-Hoon Lee, Xiang-Dan Li,
Synthesis and characterization of a novel photocrosslinkable fluorinated poly(arylene ether) for optical waveguide
Mater. lett. , 2009, Vol. 63, 1381-1383.
- [4] Frank Schönberger, Martin Hein, Jochen Kerres,
Preparation and characterisation of sulfonated partially fluorinated statistical poly(arylene ether sulfone)s and their blends with PBI
Solid State Ionics, 2007, Vol. 178, 547-554.
- [5] Frank Schönberger, Andreas Kromik, Jochen Kerres
Partially fluorinated poly(arylene ether)s: Investigations of dependence of monomeric structures on polymerisability
Polymer, 2010, V51, 4299-4313.

I INTRODUCTION..... - 132 -

**II SYNTHESE DE POLYSULFONES PORTEURS DE
FONCTIONS AMINE TERTIAIRE - 133 -**

II-1 Synthèse de polysulfones à partir des monomères DCIDPS/4,4'BP/BPDMAF3F- 133 -

II-2 Caractérisation structurale des polysulfones PS-4,4'BP/BP3F- 134 -

II-2-1 Caractérisation structurale des polymères par RMN- 134 -

II-3 Détermination des masses molaires des polysulfones.....- 137 -

**III ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DES
POLYSULFONES - 138 -**

III-1 Analyse thermogravimétrique des polysulfones- 138 -

III-2 Analyse calorimétrique différentielle des polysulfones.....- 139 -

IV PREPARATION DES MEMBRANES..... - 140 -

V DOPAGE DE LA MEMBRANE..... - 140 -

**VI CONDUCTIVITE IONIQUE DES POLYSULFONES DOPES
..... - 142 -**

VII CONCLUSION - 145 -

I INTRODUCTION

Comme il a été évoqué dans le chapitre 1, la conception de membranes pour piles à combustible en mesure de fonctionner en condition anhydre, peut s'envisager en associant un polymère et un acide. Cette association qu'on présente comme un dopage de polymère par le composé acide nécessite la présence dans ou le long de la chaîne macromoléculaire de motifs à caractère basique. L'exemple type d'un tel système est le PBI dopé avec de l'acide phosphorique. Dans le cadre de nos travaux, nous avons cherché à vérifier si le concept de membrane dopée à l'acide phosphorique pouvait s'appliquer aux polymères aromatiques porteurs de fonctions amine tertiaire. Comme le niveau de conductivité ionique pour ce type de membrane est significatif au-delà de 120-150°C, il est important que les polymères utilisés présentent une température de transition vitreuse (T_g) bien supérieure à ces températures pour que la membrane tienne mécaniquement. Par voie de conséquence, la synthèse des polymères présentée dans ce chapitre a été effectuée en utilisant des précurseurs dont la structure moléculaire favorise la rigidité des chaînes macromoléculaires. Différents polymères ont été préparés en faisant varier le taux de fonction amine. Le dopage à l'acide phosphorique a été ensuite abordé. Enfin une étude de la conductivité ionique des membranes en fonction du niveau de dopage et de la température a été effectuée.

II Synthèse de polysulfones porteurs de fonctions amine tertiaire

II-1 Synthèse de polysulfones à partir des monomères DCIDPS/4,4'BP/BPDMAP3F

Pour la préparation de ces polymères, la voie de synthèse retenue est celle déjà évoquée au chapitre 2 et qui implique la réaction de substitution nucléophile entre différents monomères aromatiques, comme illustré figure 1. Pour obtenir des polymères avec une Tg suffisamment élevée, le monomère bisphénol BPDMAP3F possédant la fonction diméthylamine a été retenu ainsi que le co-monomère dihydroxybiphényle dont la structure favorise une plus grande rigidité de la chaîne macromoléculaire en comparaison avec le bisphénol A utilisé pour la préparation des copolymères décrits dans le chapitre 2.

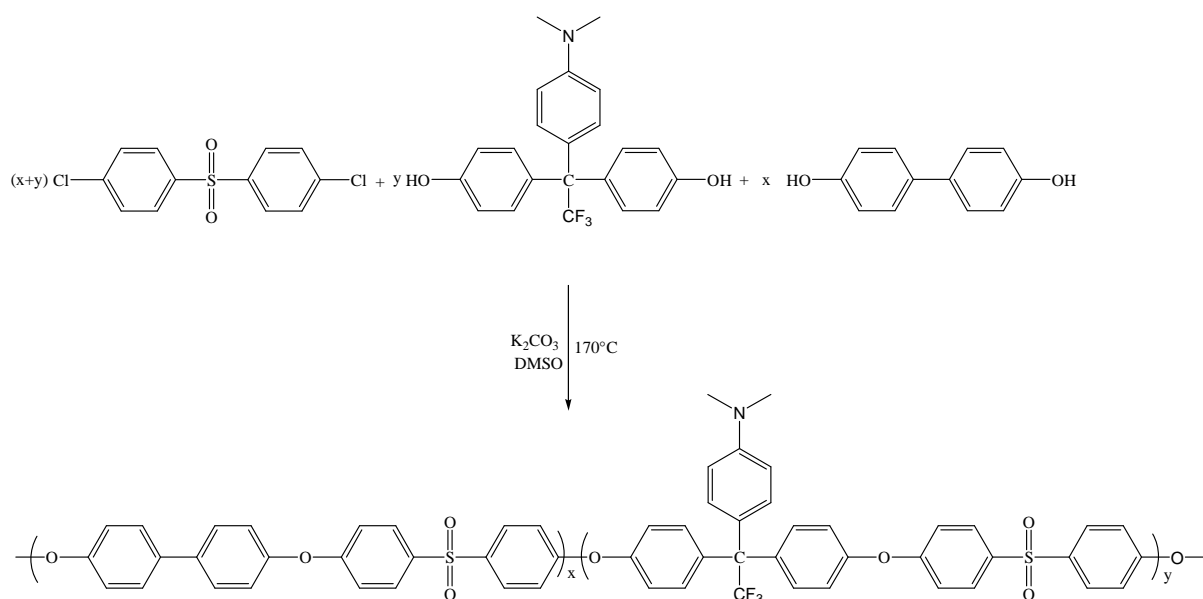


Figure 1 : schéma de synthèse du polymère

Quatre polymères présentant un taux différent de fonctions diméthylamine ont été préparés. L'ensemble des ces polymères est regroupé dans le tableau 1.

Tableau 1 : Composition des polymères préparés

Polymère	% molaire en 4,4' BP	% molaire en BPDMAP3F
PS- 4,4'BP 75/ BP3F 25	75%	25%
PS- 4,4'BP 50/ BP3F 50	50%	50%
PS- 4,4'BP 25/ BP3F 75	25%	75%
PS- 4,4'BP 0/ BP3F 100	0%	100%

II-2 Caractérisation structurale des polysulfones PS-4,4'BP/BP3F

II-2-1 Caractérisation structurale des polymères par RMN

Les polymères préparés ont été analysés par RMN¹H et ¹³C. L'analyse des spectres confirme la structure attendue. En effet comme on peut le voir sur la figure 2 qui représente le spectre du proton d'une des polysulfones, on observe bien un pic à 2.85 ppm correspondant aux protons des groupes méthyle de la fonction diméthylamine et qui donc atteste de la présence de l'unité bisphénol BPDMAP3F.

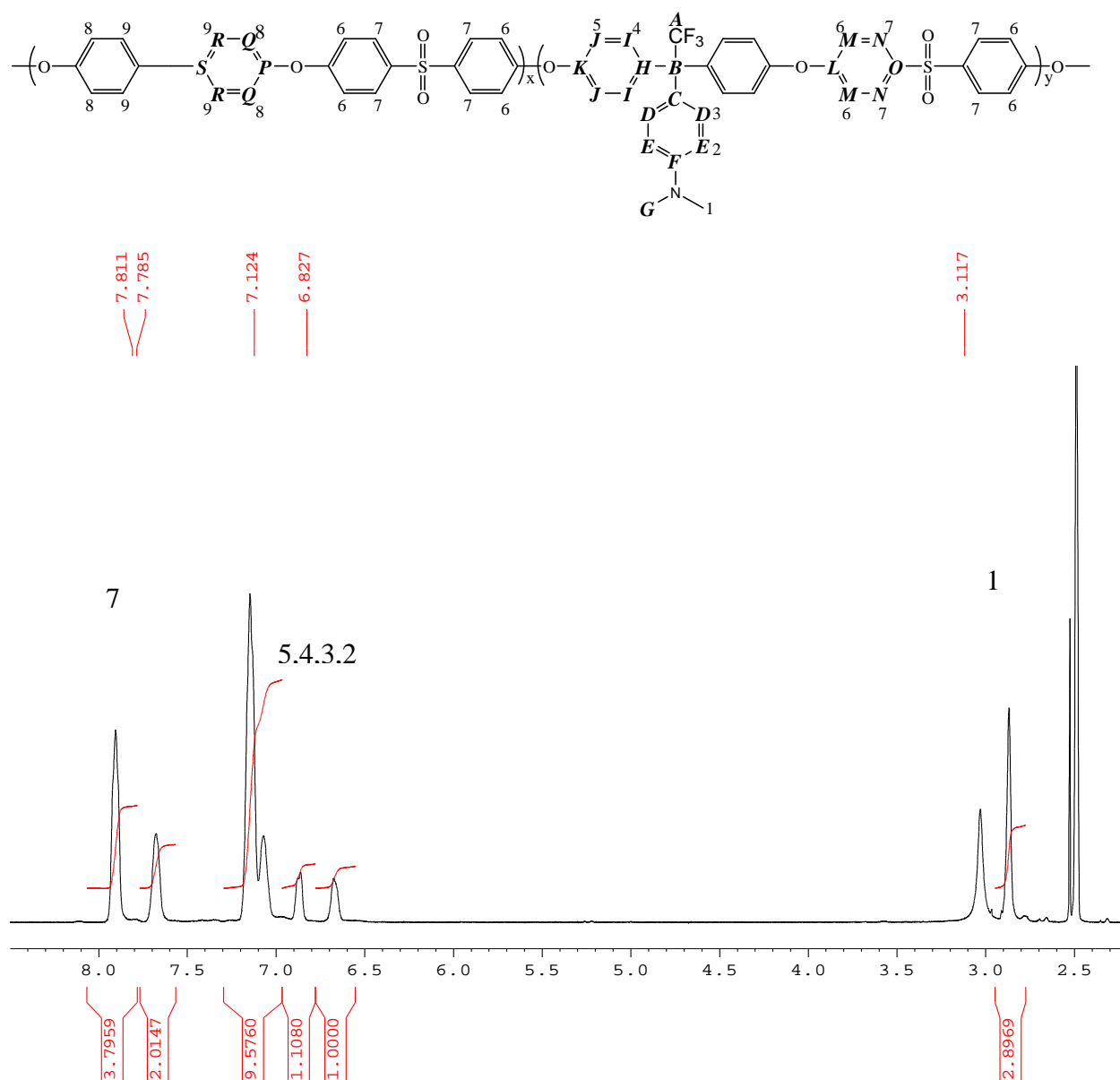


Figure 2 : Spectre ¹H du polymère PS- 4,4'BP 25/ BP3F 75

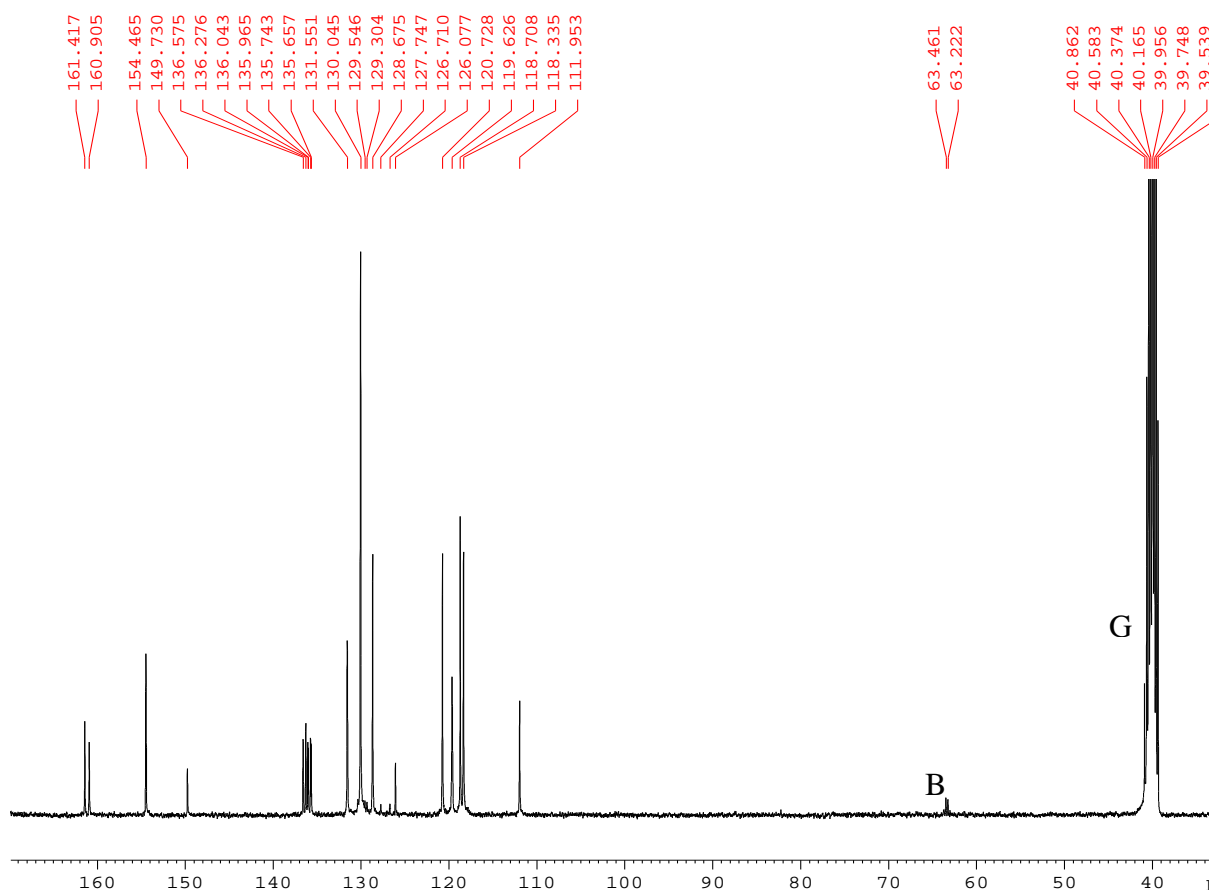


Figure 3 : Spectre ^{13}C du polymère PS- 4,4'BP 25/ BP3F 75

A l'aide du spectre RMN ^1H , la composition réelle des polymères a pu être déterminée et les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 2. Pour cela, on a pris en considération les valeurs des intégrales des pics 1 et 7 (figure 2) et en utilisant la relation suivante :

$$Y = I_1 / (I_1 + I_7)$$

Pour $I_1=2.9$ et $I_7= 3.8$

On a $y = 0,44$ soit un taux molaire de 44% de BPDMAP3F

Tableau 2 : Composition des polysulfones préparés

Polymère	% molaire réel en 4,4' BP	% molaire réel en BPDMP3F
PS- 4,4'BP 75/ BP3F 25	75,8%	24,2%
PS- 4,4'BP 50/ BP3F 50	56%	44%
PS- 4,4'BP 25/ BP3F 75	23,4%	76,5%
PS- 4,4'BP 0/ BP3F 100	0%	100%

II-3 Détermination des masses molaires des polysulfones

Les masses molaires ont été obtenues par chromatographie d'exclusion stérique (CES). Par cette méthode d'analyse, nous avons pu déterminer les masses moyennes en nombre (M_n) et en poids (M_w), en utilisant une courbe de calibration obtenue avec des étalons polystyrène. Tous les polymères synthétisés ont pu être analysés par cette méthode. Un chromatogramme représentatif des polymères analysés est illustré ci-dessous (Figure 3). L'ensemble des résultats obtenus est reporté dans le tableau 3. Sur la base des valeurs obtenues, on peut considérer que pour ce type de polymères, les masses molaires déterminées sont relativement élevées.

Tableau 3 : Masses molaires des polymères synthétisés

	M_n^*	M_w^*	I_p
PS- 4,4'BP 75/ BP3F 25	30000	46000	1,53
PS- 4,4'BP 50/ BP3F 50	31000	43000	1,38
PS- 4,4'BP 25/ BP3F 75	53000	120000	2,3
PS- 4,4'BP 0/ BP3F 100	40000	70000	1,75

* CES/THF/0,7ml/min

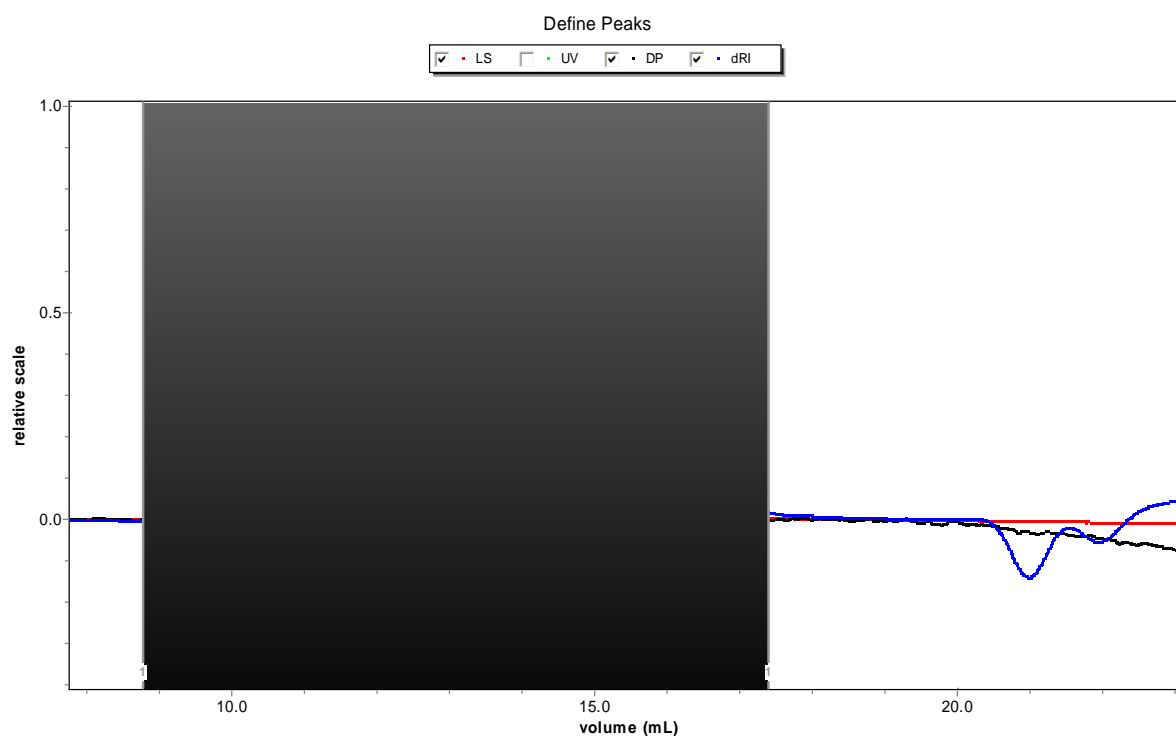


Figure 3 : Chromatogramme CES du polymère PS-4,4'BP/BP3F

III Etude du comportement thermique des polysulfones

Pour étudier le comportement thermique de chaque polymère, une analyse thermogravimétrique (ATG) qui permet de déterminer la stabilité thermique du polymère et une analyse calorimétrique différentielle (DSC), pour déterminer la température de transition vitreuse (T_g) du polymère, ont été effectuées.

III-1 Analyse thermogravimétrique des polysulfones

L'analyse thermique des polymères a été effectuée sous deux atmosphères différentes. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 4.

Tableau 4 : Températures de dégradation des polysulfones porteurs de fonctions diméthylamine

Polymère	Température de dégradation sous air en °C	Température de dégradation sous hélium en °C
PS- 4,4'BP 75/ BP3F 25	421	402
PS- 4,4'BP 50/ BP3F 50	401	399
PS- 4,4'BP 25/ BP3F 75	399	390
PS- 4,4'BP 0/ BP3F 100	391	389

Au vu des résultats obtenus, on peut considérer que la stabilité thermique des polymères n'est pas trop affectée par la présence de motifs diméthylamine.

III-2 Analyse calorimétrique différentielle des polysulfones

Cette méthode d'analyse thermique utilisée dans le cas présent pour déterminer la T_g des polymères synthétisés. Les valeurs de T_g obtenues et reportées dans le tableau 5 sont celles correspondant au deuxième passage. Il est clair que l'incorporation croissante du monomère BPDMA3F tend à diminuer de façon modérée la T_g des polymères. Toutefois, cette baisse de la T_g semble plus prononcée pour un faible taux de monomère BPDMA3F contenu dans le polymère. En effet, si on compare les T_g des polymères PES3F_{0,25} et PES3F₁, la différence entre les deux valeurs n'est que de 15°C alors que celle entre les T_g du polymère PES3F_{0,25} et du Radel, polysulfone contenant 100% du monomère 4,4'-dihydroxybiphényle, est de 20°C. Il est important de noter que tous les polymères ont une T_g supérieure à 150°C, une température qu'il faut généralement pouvoir atteindre pour obtenir une bonne conductivité ionique avec des membranes à base de polymère dopé à l'acide phosphorique.

Tableau 5 : Température de transition vitreuse des polymères

Polymère	Tg en °C
PS-4,4' BP 75/ PES3F 25	200
PS-4,4' BP 50/ PES3F 50	196
PS-4,4' BP 25/ PES3F 75	191
PS-4,4' BP 0/ PES3F 100	185

IV Préparation des membranes

Les membranes ont été préparées selon le procédé de coulée-évaporation évoqué dans le chapitre 2. Le polymère est mis en solution dans la NMP sous agitation pendant 24 heures. On récupère une solution visqueuse que l'on filtre sous pression pour éliminer d'éventuels microgels. La solution est ensuite déposée à l'aide d'un filmographe sur une plaque en verre préalablement lavée. La NMP est enfin éliminée en appliquant le cycle thermique suivant :

Température	50°C	80°C	120°C	150°C	180°C
Temps d'évaporation	16 heures	1 heure	1 heure	1 heure	2 heures

Après ce traitement thermique on obtient une membrane qui est décollée de la plaque de verre en la plaçant dans l'eau. A partir des quatre polymères synthétisés, des membranes auto portantes ont ainsi été obtenues.

V Dopage de la membrane

Il existe plusieurs méthodes pour le dopage de membrane. Les 2 méthodes le plus souvent utilisées sont décrites ci-dessous :

1^{er} méthode : la membrane est directement trempée dans l'acide phosphorique et la solution est ensuite chauffée. Avec ce procédé, le taux de dopage va varier en fonction de la température et du temps de séjour.

2^{ème} méthode : On coule la membrane de PBI à partir d'une solution contenant le polymère et de l'acide phosphorique. Le solvant utilisé est l'acide trifluoroacétique.

Dans notre cas, seule la première méthode a été utilisée.

La membrane préalablement séchée sous vide pendant 12 heures à 80°C, est ensuite plongée dans de l'acide phosphorique à 85%. La température du bain acide est de 150°C et la membrane est laissée pendant 4 heures. Celle-ci est ensuite séchée à l'aide d'un papier et pesée. Le taux de dopage de la membrane est calculé à l'aide de la relation suivante (1).

$$\text{Acide absorbé} = (W_{\text{humide}} - W_{\text{sec}}) * 100 / W_{\text{sec}} \quad (1)$$

Le taux de dopage pour chaque membrane est regroupé dans le tableau suivant :

membranes	PES3F _{0,25}	PES3F _{0,5}	PES3F _{0,75}	PES3F ₁
Taux de dopage	18%	80%	90%	

La membrane préparée avec le polymère PS- 4,4'BP 0/ BP3F 100 est devenue trop fragile à cause d'un trop fort taux de dopage, aucun test n'a pu être réalisé.

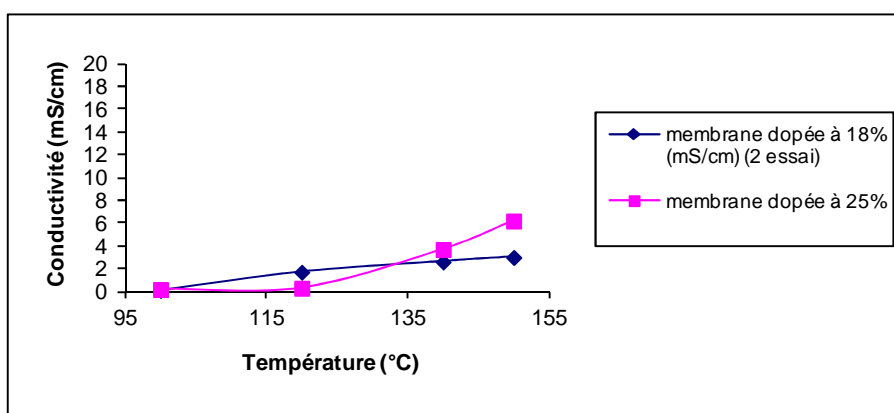
Considérant que le taux de dopage obtenu pour les autres membranes était relativement faible pour observer une conductivité significative, des conditions de trempage plus dures ont été envisagées. Ainsi, la température du bain acide a été portée à 180°C avec un temps de séjour fixé à 5 heures. Avec de telles conditions, le taux de dopage a pu être accru de façon significative notamment pour la membrane préparée avec le polymère contenant le plus fort taux de monomère BPDMP3F (voir tableau ci-dessous). On notera également que cette augmentation est fortement dépendante du taux de fonctions amine portées par le polymère. En effet pour le PES3F_{0,25} l'augmentation du dopage est d'un facteur 1.4, il est de 2.1 pour le PES3F_{0,5} et de 7.7 pour le PES3F_{0,75}.

membranes	PES3F _{0,25}	PES3F _{0,5}	PES3F _{0,75}	PES3F ₁
Taux de dopage	25%	170%	700%	

VI Conductivité ionique des polysulfones dopées

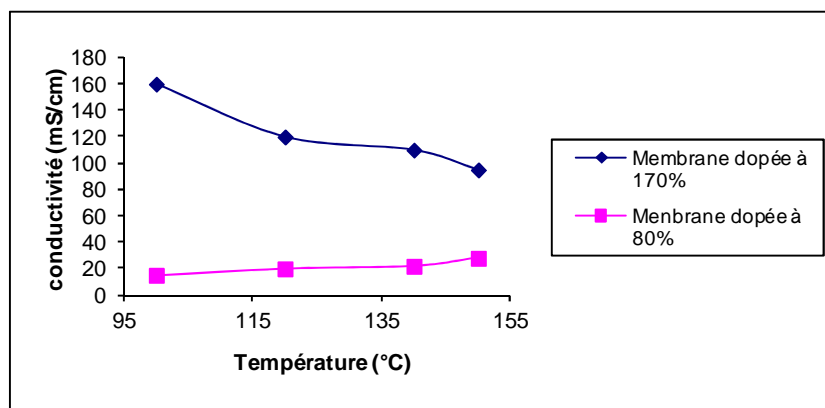
La conductivité ionique des différentes membranes dopées, a été étudiée en fonction du taux de dopage et en fonction de la température. Les résultats obtenus pour les différentes membranes sont représentés ci-dessous, sous la forme de courbes en fonction de la température.

- Conductivités des membranes dopées et préparées avec le polymère PES3F_{0,25}



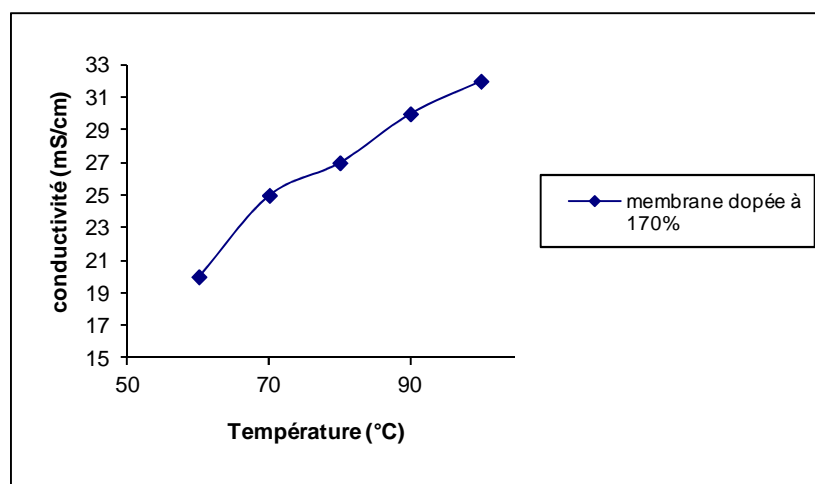
Comme on peut le constater, un taux de dopage relativement faible ne permet pas d'atteindre un niveau de conductivité correct. Par ailleurs on peut considérer que l'augmentation de la température n'a pas ou peu d'effet sur la conductivité dans le domaine de température utilisé.

- Conductivités des membranes dopées et préparées avec le polymère PES3F_{0,5}



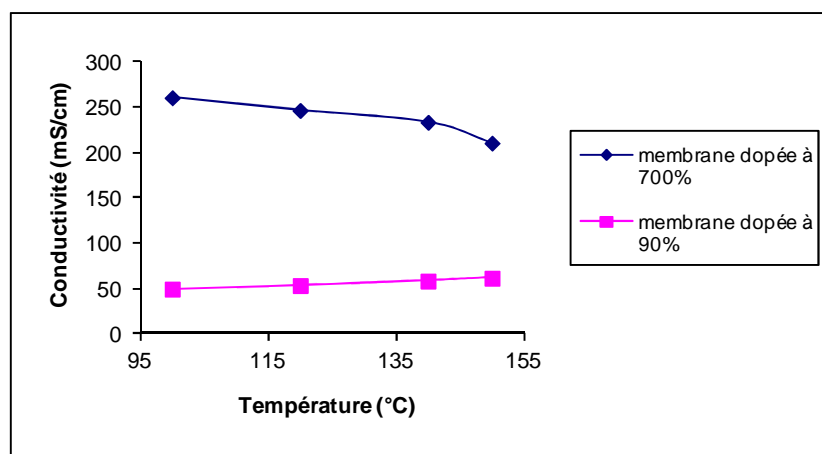
On constate ici et contrairement au cas précédent que plus la membrane est dopée et plus la conductivité est importante. Par contre, on observe deux phénomènes inverses concernant la variation de la conductivité en fonction de la température. En effet, avec la membrane plus fortement dopée, la conductivité diminue avec l'augmentation de la température, alors que pour la membrane deux fois moins dopée, la conductivité augmente légèrement quand la température augmente.

Une deuxième étude à plus basse température a été réalisée avec la membrane présentant le taux de dopage le plus élevé. Les résultats obtenus sont représentés ci-dessous:



On constate comme pour les autres polymères dopés à l'acide phosphorique et décrits dans la littérature que pour des températures inférieures à 100°C, la conductivité est faible.

- Conductivité des membranes dopées et préparée avec le polymère PES3F_{0,75}



On peut s'apercevoir que le pourcentage de dopage de la membrane est très important. Pour la membrane dopée à 90%, le maximum de conductivité obtenu est de 60 mS/cm pour une température de 150°C. Pour la membrane dopée à 700%, la conductivité maximale obtenue est de 260 mS/cm pour une température de 100°C. On peut remarquer, comme dans le cas précédent que pour la membrane la plus dopée, la conductivité est décroissante avec la température.

VII Conclusion

Différentes polysulfones de hautes masses molaires contenant un taux variable de groupes fonctionnels diméthylamine ont été préparées à partir d'un monomère original le bisphénol BPDMA3F et le composé biphenol 4,4' commercial. Tous ces polymères ont une Tg supérieure à 180°C. Différentes membranes ont été préparées et ont été par la suite dopées avec de l'acide phosphorique. Même avec un taux de dopage de 700 %, les membranes ont des propriétés mécaniques suffisantes pour être auto-portantes. Un niveau de conductivité correct pour ce type de membrane a été observé dès 100°C.

Conclusion Générale

Ce travail avait pour objectif la synthèse de polymères aromatiques contenant dans leur structure des fonctions amine tertiaire et à partir desquels on pouvait envisager la conception de membrane conductrice anionique ou protonique. Pour réaliser la synthèse de ces polymères la réaction de substitution nucléophile de type S_NAr a été utilisée. Pour l'ensemble des polymères préparés, la voie qui consiste à introduire la fonction amine tertiaire dans la chaîne par le biais d'un monomère possédant cette fonction a été privilégiée, dans le but de mieux contrôler le taux de fonctions souhaité. Cette stratégie de synthèse a nécessité la préparation de monomères avec les groupes fonctionnels requis. Ainsi différents schémas de synthèse ont été explorés conduisant à la préparation de six composés bisphénol possédant de une à quatre fonctions diméthylamine et dont quatre monomères (DMPDHB, BPDMP3F, BH2DMAM2P et BH4DMAM2P) ont pu être utilisés pour la préparation de polysulfones ou de polyaryl éthers. En dehors du nombre de fonctions diméthylamine, le point de différenciation de ces monomères porte sur le greffage de cette fonction qui, pour deux d'entre eux, est fait directement sur un noyau benzénique, alors que pour les deux, autres un groupe méthyle s'intercale entre le noyau benzénique et le groupe diméthylamine. A partir des bisphénols possédant la fonction diméthylamine directement liée à un noyau benzénique (BH2DMAM2P et BH4DMAM2P), différents copolymères contenant un taux variable de l'un de ces deux composés ont été obtenus et caractérisés. Si la modification chimique de ces polymères par conversion des fonctions diméthylamine en ammonium quaternaire a pu être réalisée sans grande difficulté, leur stabilité, notamment thermique, s'est révélée trop faible pour envisager leur utilisation en tant que membrane conductrice anionique. Par contre, en ce qui concerne les deux précurseurs bisphénol contenant dans leur structure les motifs diméthylaminométhyle, des copolymères de type polysulfone ont pu être également préparés mais en adoptant des conditions de synthèse plus douces, en changeant notamment la base utilisée dans le procédé de synthèse. Le passage de la forme amine tertiaire à celle de l'ammonium quaternaire a pu être effectué sans problème. Cependant, seuls deux de ces polymères ont pu être utilisés pour la préparation de membranes autoportantes. L'étude de ces membranes a montré que leur gonflement à l'eau était relativement modéré et ce malgré une CEI élevée. Par ailleurs, on peut considérer que la conductivité ionique de ces membranes avec une CEI d'au moins 2.75 meq OH⁻/gr est relativement bonne mais pour un taux d'hydratation élevé et à une température supérieure à 90°C. En utilisant comme comonomère

le 10FBP en lieu et place de la difluorodiphénylsulfone, des polyaryl éthers fluorés contenant un taux variable de fonctions ammonium ont été préparés avec le bisphénol BH2DMAM2P. La mise en évidence d'une solubilité dans un mélange eau alcool pour le polymère présentant une CEI de 2 est un résultat très intéressant pour une application comme liant d'électrode. En effet, ce mélange de solvants est compatible avec une technique simple de préparation des électrodes qu'est la pulvérisation. D'autre part ces deux solvants ne perturbent pas l'activité des catalyseurs. Le fait que ces polymères présentent un faible taux de gonflement à l'eau est également un point positif. Enfin le niveau de conductivité ionique observé est acceptable pour l'application visée.

En ce qui concerne la conception de membranes conductrices protoniques, nous avons montré que l'ajout d'acide phosphorique à un polymère contenant dans sa structure des fonctions amine tertiaire était une voie potentiellement intéressante. Pour cela, des polysulfones ont été synthétisées à partir des monomères BPDMA3F et 4-4'dihydroxybiphényle. De hautes masses molaires, ces polymères ont pu être mis en œuvre sous la forme de membranes tenaces qui par un procédé d'imprégnation par trempage ont pu atteindre des seuils de dopage variant entre 20 et 700 %. Pour ces membranes dopées, nous avons observé une bonne conductivité ionique en condition anhydre dès 100°C, mais pour des forts taux de dopage, la membrane obtenue est difficile à manipuler.

Si l'ensemble de ces résultats montre que les polymères aromatiques porteurs de fonctions amine tertiaire constituent une base commune aux membranes conductrices anionique et cationique, il est évident que des travaux restent à faire pour apporter des améliorations concernant les propriétés mécaniques et la conductivité ionique. En jouant sur les conditions de synthèse (solvant, catalyseur) on peut espérer accroître les masses molaires des polymères et ainsi améliorer la tenue mécanique des membranes. Trouver un meilleur solvant ou mélange de solvants que celui utilisé pour la préparation des membranes est également une autre voie d'amélioration. Dans le cas plus particulier des polymères conducteurs anioniques, concevoir des copolymères à blocs plutôt que statistiques est une voie intéressante à explorer pour tenter d'accroître la conductivité ionique. Avec ce type d'architecture macromoléculaire, on peut s'attendre à obtenir une morphologie présentant des domaines ioniques et non ioniques mieux structurés dont on peut espérer un transport ionique plus efficace. Concernant les membranes dopées à l'acide phosphorique, on a observé que la conductivité protonique nécessitait une quantité importante d'acide qui affaiblissait par contre la tenue mécanique des membranes aux hautes températures ($T > 150^{\circ}\text{C}$). Développer des membranes réticulées pourrait être une solution pour répondre à ce problème. L'introduction aux extrémités du

polymère de fonctions susceptibles de réagir thermiquement pour provoquer une réticulation et ce après trempage de la membrane dans un bain d'acide phosphorique est une des voies envisageables.

Partie expérimentale

I Synthèse des monomères comportant une fonction amine tertiaire

I-1 Synthèse et caractérisation du 2-(4-N,Ndiméthylamino)phényl 1-4 dihydroxy Benzene (DMAPDHB)

Etape 1 : Formation de l'ion diazonium

Dans un bécher de 1000 mL, on introduit 50mL d'eau adoucie, 50mL de glace et 3,45g de 4-diméthylamino aniline. Le bécher est équipé d'une agitation mécanique et placé dans un bain de glace. Une fois la solution refroidie à 0-5°C, sont ajoutés au goutte à goutte via une ampoule de coulée, 20mL d'acide chlorhydrique 37%. Après cet ajout, on introduit de la même façon 1,75g de nitrite de sodium dissout dans 10mL d'eau adoucie. La température est maintenue entre 0 et 5°C durant 2 heures après la fin de l'addition.

Etape 2 : Couplage diazoïque :

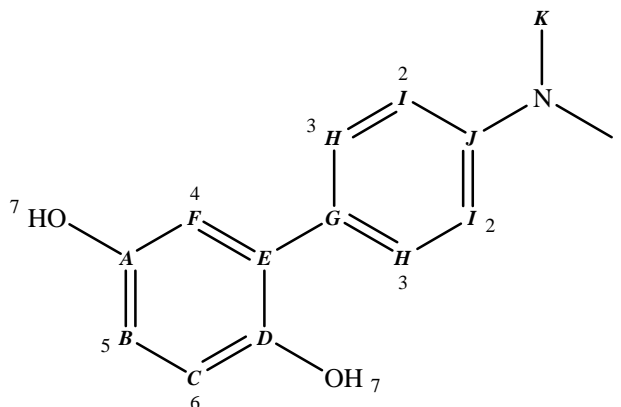
Dans un bécher de 1000 mL, sont introduits 2,16g de benzoquinone ainsi que 16,80g d'hydrogénocarbonate et 100 mL d'eau adoucie. On place le mélange dans un bain de glace et on stabilise la température entre 10 et 15°C. Une fois que la température est stabilisée, on introduit au goutte à goutte à l'aide d'une ampoule de coulée munie d'un fritté la solution de diazonium. La solution est agitée pendant 2 heures et ensuite à température ambiante pendant 2 heures. Le produit est ensuite récupéré par filtration.

Etape 3 : Hydrogénation :

Dans un réacteur sous pression de 30 bars d'hydrogène équipé d'une agitation magnétique sont introduits la 4-(diméthylaminophenyl)hydroquinone (10g, 44 mmol), 1g (10% en masse) de palladium sur charbon et 70mL de méthanol. Après 24 heures de réaction,

la solution est filtrée sur Célite afin d'éliminer le catalyseur. La Célite est ensuite rincée au méthanol. Le filtrat est récupéré puis concentré à l'évaporateur rotatif. Le produit obtenu est purifié par colonne (éluant : acétate d'éthyle) puis recristallisé dans un mélange méthanol/eau (7/3).

Rendement de la réaction : 70%.



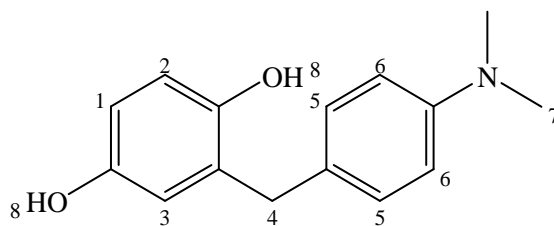
RMN ^1H (δ , ppm, DMSO- d_6) : 7,5 (2H₃, d), 6,6 (H_{ar}, m), 2,8 (6H₁, s).

RMN ^{13}C (δ , ppm, DMSO- d_6): 150(C_D), 149(C_J), 147(C_A), 132(C_E), 128(C_G), 126(C_H), 117(C_F), 116(C_C), 114(C_B), 111(C_I), 40(C_K).

I-2 Synthèse et caractérisation du 2-(4-diméthylaminobenzyl)1-4-dihydroxybenzène (DMABDHB)

Dans un ballon de 100 mL équipé d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique sont introduits la 1,4-cyclohexanedione (3g, 25mmol), le 4-diméthylaminobenzaldéhyde (3,9g, 25mmol), le chlorure de lithium (1eq, 1,1g, 25mmol) dissous dans 20 mL de NMP. Le milieu réactionnel est porté à 170°C pendant 12 heures. La solution est précipitée dans l'eau et extraite avec 3*20 mL d'acétate d'éthyle. La phase organique est séchée et évaporée sous pression réduite. Le produit obtenu est ensuite purifié par sublimation.

Rendement de la réaction : 70%

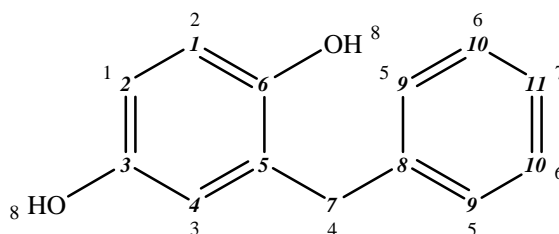


RMN ^1H (δ , ppm, DMSO- d_6) : 8,6 (2H₈, s), 7 (2H₅, d), 6,5 (5H_{1,2,3,6}, m), 3,8 (2H₄, s), 2,8 (6H₇).

I-3 Réaction et caractérisation du 2-benzyl-1-4 dihydroxybenzène (BDHB)

Dans un ballon de 100 mL équipé d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique sont introduits la 1,4-cyclohexanedione (3g, 25mmol), le benzaldéhyde (2 mL, 25mmol), le chlorure de lithium (1eq, 1,1g, 25mmol) dissous dans 20 mL de NMP. Le milieu réactionnel est porté à 170°C pendant 12 heures. La solution est précipitée dans l'eau et extrait avec 3*20 mL d'acétate d'éthyle. La phase organique est séchée et évaporé sous pression réduite. Le produit obtenu est ensuite purifié par sublimation.

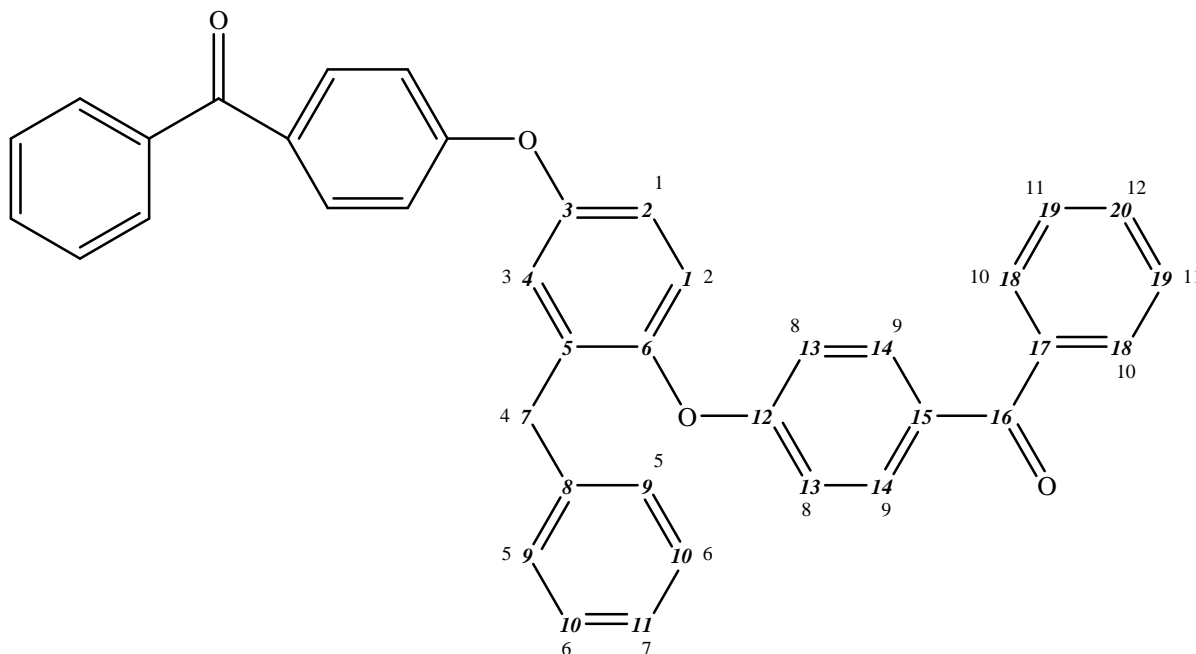
Rendement de la réaction : 75%



RMN ^1H (δ , ppm, DMSO- d_6) : 8,6 (2H₈, s), 7,2 (5H_{5,6,7}, m), 6,5 (3H_{1,2,3}, m), 3,8 (2H₄, s).

II-3-1 Réaction modèle entre le BDHB et la fluorobenzophénone

Dans un ballon de 50 mL équipé d'une agitation magnétique, un col de cygne et balayé par un courant d'azote sont introduits le BDHB (0,5g, 24 mmol), la fluorobenzophénone (1g, 49 mmol), du K₂CO₃ (0,8g) ainsi que 4 mL de DMSO. Le milieu réactionnel est porté à 170°C pendant 4 heures. La solution est précipitée dans l'eau et extraite avec 3*20 mL d'acétate d'éthyle. La phase organique est séchée et évaporée sous pression réduite.



RMN ^1H (δ , ppm, DMSO- d_6) : 7,5 (H_{ar} , m).

I-4 Synthèse et caractérisation du 1,1-bis(4-hydroxyphényl)-1-(4-diméthylaminophényl)-2,2,2-trifluoroéthane (BPDMAP3F)

I-4-1 Synthèse et caractérisation de la 4 N,N diméthylaminophényl- trifluorométhyl cétone DMAP3FMC

1^{er} étape :

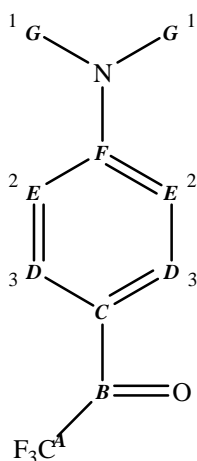
On introduit dans un tricol de 500 mL équipé d'une agitation magnétique, d'une ampoule de coulée maintenue sous courant d'azote, la DMAP dissout dans 20 mL de dichlorométhane. Puis on introduit sans dépasser 10°C, l'anhydride trifluoroacétique dilué dans 10 mL de dichlorométhane. Le mélange est agité pendant 30 minutes à une température inférieure à 10°C.

2^{ème} étape :

Dans un tricol de 500 mL équipé d'une agitation magnétique, d'une ampoule à solide et maintenu sous courant d'azote et contenant 50 mL de dichlorométhane on introduit de l' AlCl_3 (2,5eq, 0.4mol, 55g). On ajoute ensuite à l'aide d'une ampoule de coulée la N,N-diméthylamine (1,05eq, $V=22,5$ mL) diluée dans 30 mL de dichlorométhane. Ensuite on introduit à l'aide d'une ampoule à solide le composé formé à l'étape 1 sans dépasser 5°C . Une fois que toute la solution est additionnée, on laisse la réaction sous agitation toute la nuit à température ambiante.

La solution est précipitée dans l'eau, puis extraite à l'acétate d'éthyle. On ajoute du sel pour favoriser la séparation de la phase organique qui est ensuite lavée avec de la saumure. Le composé formé est isolé par évaporation sous vide du solvant. Il est alors recristallisé dans l'éthanol, puis sublimé et enfin lavé au dichlorométhane.

Le rendement global est de 90%.



RMN ^1H (δ , ppm, DMSO- d_6) : 7,2 (2H₃, d), 6,7 (2H₂, d), 2,9 (6H₁, s).

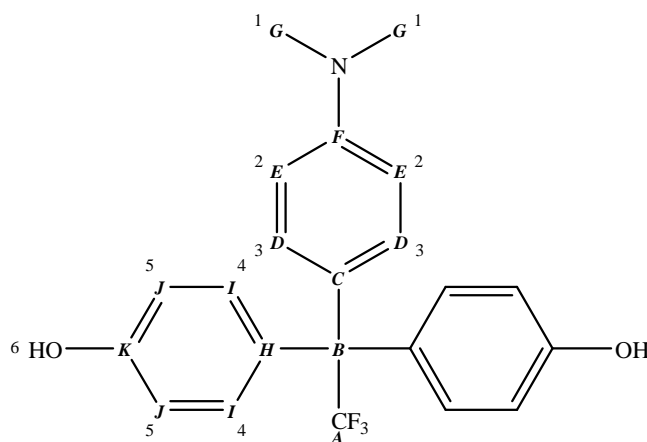
RMN ^{13}C (δ , ppm, DMSO- d_6): 160(C_B), 150(C_F), 131(C_D), 127(C_A), 115(C_E) 111(C_C), 40(C_G).

I-4-2 Synthèse et caractérisation du composé BPDMAF3F

Dans un monocol de 100 mL équipé d'une agitation magnétique on introduit le DMAP3FMC préparé précédemment (11g, 50mmol) et le phénol (2,1eq, 10g, 109mmol) dissous dans 50 mL de dichlorométhane. Le milieu réactionnel est ensuite placé dans un bain de glace. On ajoute au goutte à goutte et à froid le TFSA (2,5eq, 0,13 mol, $V=11,5$ mL) puis

on laisse la réaction sous agitation pendant 1 nuit à température ambiante. Le milieu réactionnel est précipité dans l'eau et extrait à l'acétate d'éthyle. La phase organique est ensuite lavée à l'eau basique (NaHCO_3). Après évaporation sous vide de l'acétate d'éthyle, le bisphénol récupéré est ensuite lavé au dichlorométhane pour éliminer l'excès de phénol.

Le rendement de la réaction est de 90%.



RMN ^1H (δ , ppm, DMSO- d_6) : 9,6 (2H_6 , s), 6,7 (12H_{ar} , m), 2,8 (6H_1 , s).

RMN ^{13}C (δ , ppm, DMSO- d_6): 157(C_K), 149(C_F), 131(C_I), 130,9(C_D), 130,7(C_H), 127(C_C), 115(C_J), 112(C_E), 56(C_B), 40(C_G).

II-1 Synthèse des polysulfones à partir de DFDPS/BPA/DMA PDHB

Dans un tricol de 50 mL équipé d'une agitation mécanique, d'un Dean-Stark surmonté d'un réfrigérant et balayé par un courant d'azote sont introduits, le bisphénol A (A), la 4-(diméthylaminophényl)hydroquinone (B), la 4,4'-difluorodiphenylsulfone (C), du carbonate de potassium (D) ainsi que du DMAC (E). Dans ce milieu réactionnel, on ajoute également du toluène pour permettre l'élimination par distillation azéotrope de l'eau formée durant la première phase de la réaction qui a lieu à 150°C pendant 3 heures. Ensuite la solution est portée à 170°C pendant 2 heures en ayant préalablement remplacé le Dean-Stark par un col de cygne. Le milieu réactionnel dont la viscosité augmente avec le temps est dilué au fur et à mesure (Concentration minimale atteinte : 20%). A la fin de la réaction, le polymère est précipité dans l'eau, filtré et séché.

	A		B		C		D		E
	m(g)	n(mmol)	m(g)	n(mmol)	m(g)	n(mmol)	m(g)	n(mmol)	V(mL)
PS-BPA 75/ DHB 25	1	4,3	0,5994	1,46	2,9699	11	1,9371	14	15
PS- BPA 50/ DHB 50	1	4,3	0,9145	4,3	2,2274	8,7	1,4529	10,5	10
PS- BPA 25/ DHB 75	1	4,3	2,6973	13	4,4549	17	2,9059	21	19
PS- BPB 0/ DHB 100			1,3197	6,4	1,6347	6,4	1,0046	7,6	7

II-2 Synthèse de polysulfones à partir de DCIDPS/BPA/BPDMAP3F

Dans un tricol de 50 mL équipé d'une agitation mécanique, d'un Dean-Stark surmonté d'un réfrigérant et balayé par un courant d'azote sont introduits le bisphénol A (A), le DMABP3F (B), la 4,4'-dichlorodiphénylsulfone (C), du carbonate de potassium (D) ainsi que du DMAC (E). Après un ajout de toluène, la solution est chauffée à 150°C pendant 3 heures pour éliminer par distillation azeotropique l'eau formée. Ensuite la solution est chauffée à 170°C pendant 2 heures en ayant préalablement remplacé le Dean-Stark par un col de cygne. La viscosité du mélange réactionnel est réduite au fur et à mesure de la réaction par l'addition de DMAC (Concentration minimale atteinte : 20%). A la fin de la réaction, le polymère est précipité dans l'eau, filtré et séché sous vide.

	A		B		C		D		E
	m(g)	n(mmol)	m(g)	n(mmol)	m(g)	n(mmol)	m(g)	n(mmol)	V(mL)
PS- BPA 75/ BP3F 25	1	4,3	0,565	1,4	1,6772	5,8	0,9685	7	7
PS- BPA 50/ BP3F 50	1	4,3	1,7226	4,3	2,5669	8,76	1,4589	10	12
PS- BPA 25/ BP3F 75	0,5843	2,5	2,9750	7,6	2,9403	10	1,6966	12	19
PS- BPA 0/ BP3F 100			3	7,7	2,269	7,7	1,2843	9,2	12

III Synthèse de polysulfones porteuses de fonctions ammonium

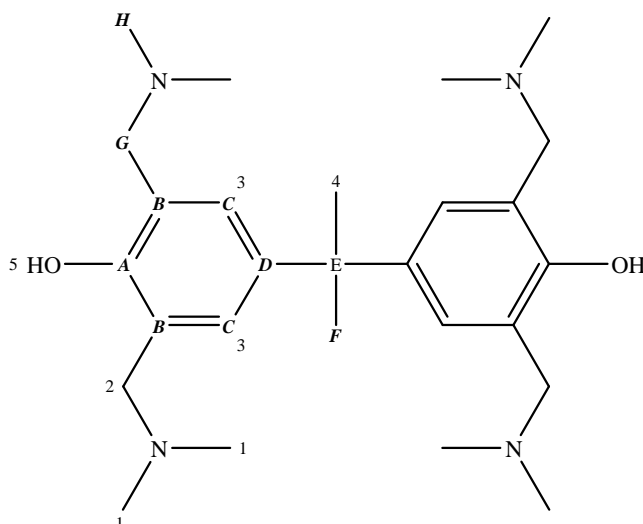
Dans un monocol de 100 mL, équipé d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique est introduit le polymère préparé préalablement (2g) dissous dans 10 mL de DMAc. Dès que tout le polymère est solubilisé, on introduit un excès de iodométhane (2eq, 500 μ l). La solution est ensuite portée au reflux du iodométhane pendant 15 heures. Le polymère est ensuite précipité dans l'eau, filtré et séché sous vide.

Synthèse de polysulfones avec le motif diméthylaminométhane

I-1 Synthèse du 2,2-Bis-[4-hydroxy-3,5-(diméthylaminométhyl)phényl]propane (BH4DMAM2P)

Dans un ballon monocol de 250 mL équipé d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, sont introduits le bisphénol A (10g, 43,8 mmol), la diméthylamine (10eq, 37%, 54 mL), du formaldéhyde (10eq, 40%, 32 mL) ainsi que 40 mL d'éthanol. Le milieu réactionnel est ensuite porté à reflux pendant 4 heures. Le solvant est évaporé sous pression réduite. Le produit est dissous dans le dichlorométhane puis lavé avec 3*20 mL d'eau. La phase organique est ensuite séchée puis évaporée sous pression réduite. Les cristaux obtenus sont ensuite lavés avec de l'éther diéthylique. Des cristaux jaunes sont obtenus.

Rendement de la réaction : 80%.



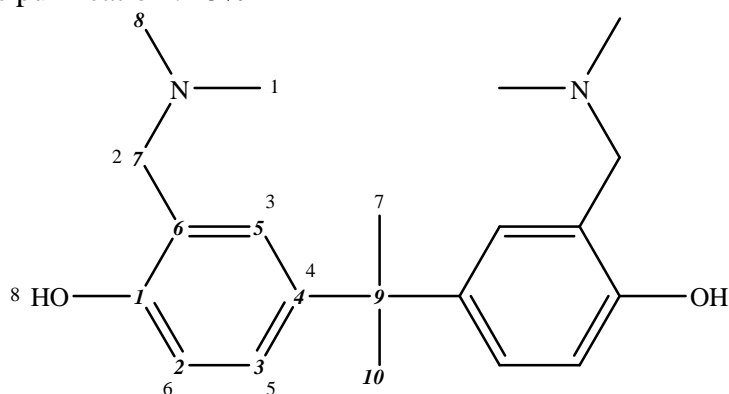
RMN ^1H (δ , ppm, CDCl_3) : 6,8 (4H₃, s), 3,5 (8H₂, s), 2,3 (24H₁, s), 1,6 (6H₄, s).

RMN ^{13}C (δ , ppm, CDCl_3): 154(C_A), 141(C_D), 128(C_C), 123(C_B), 60(C_G), 44(C_H), 41(C_E), 30(C_F).

I-2 Synthèse du 2,2-bis[4-hydroxy-3-(diméthylaminométhyl)phényl]propane (BH2DMAM2P)

Dans un ballon de 250 mL équipé d'une agitation magnétique sont introduits 5g (21,9 mmol) de bisphénol A, 8 mL de diméthylamine (3eq, 37%), 6,5 mL de formaldéhyde (4eq, 40%) et 40 mL d'éthanol. Le milieu réactionnel est agité pendant 12 heures à température ambiante. Le solvant est ensuite évaporé sous pression réduite. On obtient des cristaux blancs. Le produit obtenu est purifié sur colonne en utilisant l'éthanol comme éluant. Après évaporation du solvant, on obtient des cristaux blancs.

Rendement après purification : 15%

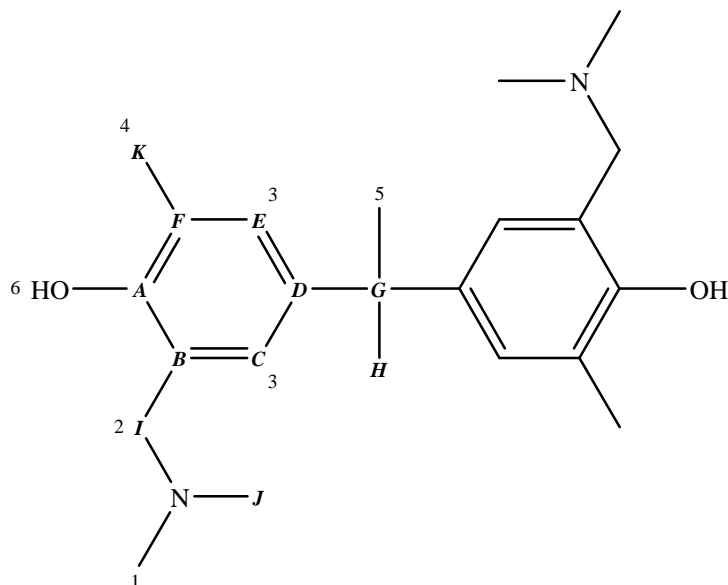


RMN ^1H (δ , ppm, CDCl_3) : 7,1-6,7 (6H_{ar}, m), 6,74 (2H, d), 6,70 (2H, d), 3,55 (4H₂, s), 2,3 (12H₁, s), 1,6 (6H₇, s).

I -3 Synthèse du 2,2-bis-[4-hydroxy-3-méthyl 5-(diméthylaminométhyl)phényl]propane (BHMDMAM2P)

Dans un ballon de 250 mL équipé d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique sont introduits 10 g (39 mmol) de 2,2-bis(4-hydroxy-3-méthylphényl)propane, 24 mL de diméthylamine (5eq, 37%) et 14 mL de formaldéhyde (5eq, 40%) dissous dans 50 mL d'éthanol. Le milieu réactionnel est ensuite porté à reflux pendant 4 heures. Le solvant est évaporé sous pression réduite. Le produit est ensuite dissous dans le dichlorométhane puis lavé avec 3*20 mL d'eau. La phase organique est séchée puis évaporée sous pression réduite. On obtient des cristaux blancs. Le produit obtenu est ensuite recristallisé dans le méthanol.

Rendement de la réaction : 80%

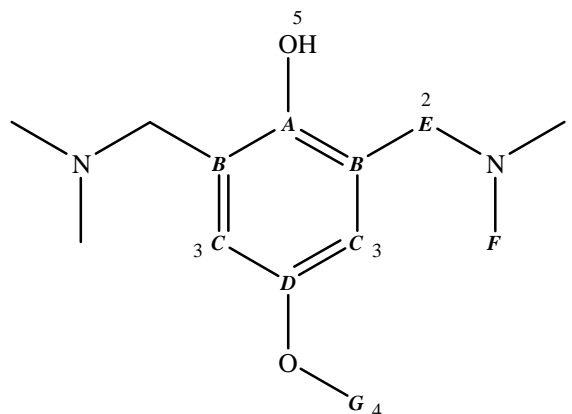


RMN ^1H (δ , ppm, CDCl_3) : 6,8 (4H₃, s), 3,5 (4H₂, s), 2,3 (12H₁, s), 2,2 (6H₄, s), 1,6 (6H₅, s).

RMN ^{13}C (δ , ppm, CDCl_3): 153(C_A), 141(C_D), 128(C_E), 124(C_C), 123(C_F), 120(C_B), 62(C_I), 44(C_J), 41(C_G), 31(C_H), 15(C_K).

II-1 Synthèse et caractérisation du 4-méthoxy-2,6-(diméthylaminométhyl)-phénol (MDMAMP)

Dans un ballon de 250 mL équipé d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, sont introduits le p-méthoxyphénol (5g, 40mmol), la diméthylamine (10eq, 37%, 50 mL), du formaldéhyde (10eq, 40%, 30 mL) et 40 mL d'éthanol. Le milieu réactionnel est ensuite porté au reflux pendant 4 heures. Le solvant est évaporé sous pression réduite. Le produit est ensuite dissous dans le dichlorométhane puis lavé avec 3*20 mL d'eau. La phase organique est ensuite séchée puis évaporée sous pression réduite. Le rendement de la réaction est de 90%.

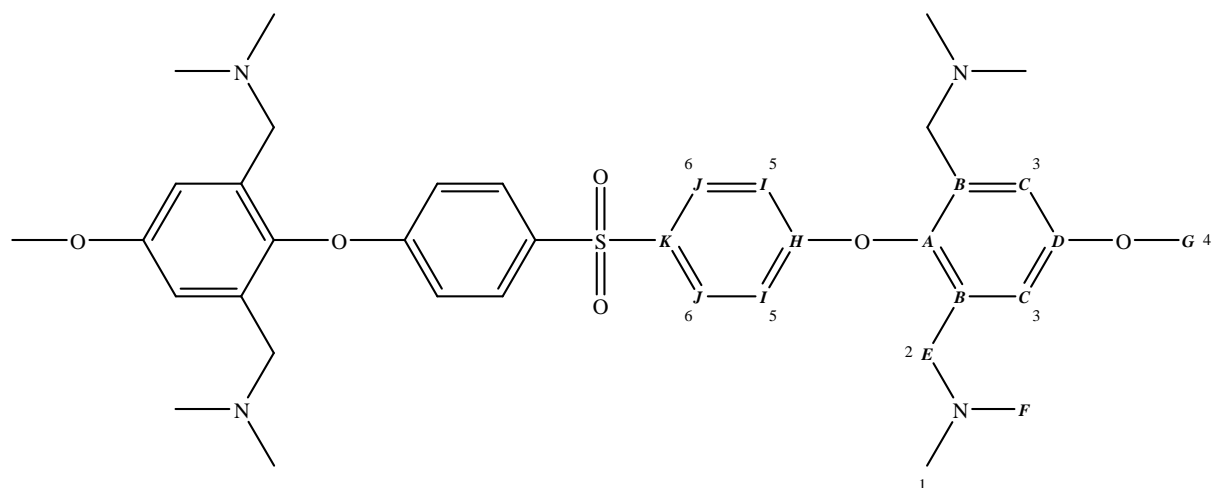


RMN ^1H (δ , ppm, DMSO- d_6) : 6,7 (2H₃, s), 3,7 (3H₄, s), 3,5 (4H₂, s), 2,2 (12H₁, s).

RMN ^{13}C (δ , ppm, DMSO- d_6): 151(C_D), 150(C_A), 124(C_B), 112(C_C), 59(C_E), 55(C_G), 44(C_F).

II-2 Réaction modèle entre le 4-méthoxy-2,6-(diméthylaminométhyl)-phénol (MDMAMP) et la difluorodiphénylsulfone

Dans un ballon tricol de 25 mL muni d'une agitation magnétique et maintenu sous un balayage d'azote, sont introduits le MDMAMP (1g, 4 mmol), la difluorodiphénylsulfone (0,5g, 2 mmol), du carbonate de calcium (0,5g, 5 mmol), du carbonate de césium (0,7g, 2 mmol) et 5 mL de DMSO. Le milieu réactionnel est porté à 170°C pendant 5 heures. La solution est précipitée dans l'eau et extraite à l'acétate d'éthyle. La phase organique est ensuite séchée puis évaporée sous pression réduite.



RMN ^1H (δ , ppm, DMSO- d_6) : 7,8 (H_6 , m), 6,8 ($\text{H}_{3,5}$, m), 3,8 (6H_4 , s), 3,1 (8H_2 , s), 2 (24H_1 , s)

RMN ^{13}C (δ , ppm, DMSO- d_6): 162(C_H), 157(C_D), 142(C_A), 134(C_K), 133(C_J), 130(C_B), 115(C_I), 114(C_C), 57(C_E), 55(C_G), 45(C_F).

III Polymérisation avec le carbonate de césium

III-1 Synthèse de polysulfones à partir de DFDPS /BPA/ BH4DMAM2P

Dans un tricol de 50 mL équipé d'une agitation mécanique, d'un Dean-Stark surmonté d'un réfrigérant et balayé par un courant d'azote sont introduits, à l'aide d'un papier à peser, le bisphénol A, le 2,2-bis-[4-hydroxy-3-(diméthylaminométhyl)phényl]propane B, la 4,4'-difluorodiphénylsulfone C, du carbonate de césium C (2,1eq) et de la DMAc D. Du cyclohexane est ajouté et la solution est chauffée à 120°C pendant 5 heures afin d'éliminer l'eau par distillation azéotropique. Ensuite la solution est chauffée à 130°C pendant 4 jours en ayant préalablement remplacé le Dean-Stark par un col de cygne. Le mélange visqueux est dilué au fur et à mesure de la réaction (Concentration minimale atteinte : 25%). A la fin de la réaction, le polymère est précipité dans l'eau, filtré et séché sous vide.

	A		B		C		D		E
	m(g)	n(mmol)	m(g)	n(mmol)	m(g)	n(mmol)	m(g)	n(mmol)	V(mL)
PS-BPA 85/ BH4DMAM2P 15	3,0523	13	1,0767	2,3	4	15	10	33	19
PS-BPA 80/ BH4DMAM2P 20	2,8728	12	1,4356	3,1	4	15	10	33	19
PS-BPA 75/ BH4DMAM2P 25	2,3940	10	2,3931	5,2	4	15	10	33	20
PS-BPA 70/ BH4DMAM2P 30	2,5140	11	2,1538	4,7	4	15	10	33	20
PS-BPA 60/ BH4DMAM2P 40	2,1548	9,4	2,8717	6,2	4	15	10	33	20

III-2 Synthèse de polysulfones à partir de DPS/BPA/BHMDMAM2P

Le mode opératoire est identique que celui décrit dans le paragraphe III-1. Seul le temps de polymérisation est différent. Pour le BHMDMAM2P ,8 heures de polymérisation sont nécessaires.

	A		B		C		D		E
	m(g)	n(mmol)	m(g)	n(mmol)	m(g)	n(mmol)	m(g)	n(mmol)	V(mL)
PS-BPA 50/ BHMDMAM2P 50	1,7957	7,8	2,8987	7,8	4	15	10	33	20
PS-BPA 40/ BHMDMAM2P 60	1,4365	6,2	3,4785	9,4	4	15	10	33	20
PS-BPA 25/ BHMDMAM2P 75	1,1971	5,2	3,8650	10	4	15	10	33	21
PS-BPA 15/ BHMDMAM2P 85	0,5387	2,3	4,9279	13	4	15	10	33	20
PS-BPA 0/ BHMDMAM2P 100			5,7975	25	4	15	10	33	22

IV Quaternisation du polymère avec le iodométhane

Dans un ballon de 100 mL équipé d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique sont introduits le polymère (6g, 10mmol) et le iodométhane (600 μ l) dissous dans 30 mL de DMAc. La solution est chauffée à 60°C pendant 15 heures. Le mélange réactionnel est précipité dans l'eau et le solide obtenu est filtré.

V Polymérisation du polymère avec le décafluorobiphényle

Dans un tricol de 50 mL équipé d'une agitation mécanique, d'un col de cygne et balayé par un courant d'azote sont introduits, à l'aide d'un papier à peser, le bisphénol A, le 2,2-bis(4-hydroxy-3méthylphényl)propane diaminé B, le décafluorobiphényle C, du carbonate de potassum D et de la DMAc E. . La solution est chauffée à 80°C pendant 15 heures. Le

mélange visqueux est dilué au fur et à mesure de la réaction (Concentration minimale atteinte : 20%). A la fin de la réaction, le polymère est précipité dans l'eau, filtré et séché.

	A		B		C		D		E
	m(g)	n(mmol)	m(g)	n(mmol)	m(g)	n(mmol)	m(g)	n(mmol)	V(mL)
10FBP/BPA 75/ BHMDMAM2P 25	1,9451	8,5	1,0507	2,8	4	11	3,6401	26	16
10FBP/BPA 50/ BHMDMAM2P 50	1,2968	5,6	2,1019	5,6	4	11	3,6401	26	17
10FBP/BPA 38/ BHMDMAM2P 62	0,9895	4,3	2,6170	7	4	11	3,6401	26	17
10FBP/BPA 25/ BHMDMAM2P 75	0,6482	2,8	3,1496	8,5	4	11	3,6401	26	18
10FBPBPA 0/ BHMDMAM2P 100			4,2039	11	4	11	3,6401	26	19

VI préparation des membranes

Les membranes de polymère sont préparées par coulée-évaporation. Le polymère ou oligomère est dissous dans une solution de DMAc à une concentration de 30% pour les polymères comportant la fonction diméthylaminobenzène ou 20% pour les oligomères avec la fonction diméthylaminométhyle. Les solutions obtenus sont filtrées sous pression (filtre 30 μ m de porosité) et étalées de façon homogène sur une plaque en verre préalablement lavée

au savon, rincée au méthanol et séchée. Le solvant est par la suite évaporé sous courant d'argon suivant un cycle thermique déjà défini.

Pour les polysulfones, les températures d'évaporation sont regroupées dans le tableau suivant :

Température	50°C	70°C	80°C
Temps d'évaporation	12 heures	48 heures	Sous vide pendant 24 heures

Pour les polymères avec le BPDMAP3F :

Température	50°C	80°C	120°C	150°C	180°C
Temps d'évaporation	16 heures	1 heure	1 heure	1 heure	2 heures

VII Echange de l'iode par OH⁻

La membrane oligomère obtenue est laissée pendant 24 heures dans une solution d'eau basique dégazée à 1 mol/L sans agitation. Ensuite le reste de soude est éliminé avec 3 lavages à l'eau.

VIII test de gonflement

Les membranes sont mises à sécher sous vide à 80°C pendant 24 heures. Elles sont ensuite pesées à l'état anhydre et sont ensuite introduites dans un flacon d'eau fermé. Les solutions sont mises dans une étuve à 40°C et 80°C pendant 4 heures. Les membranes sont ensuite pesées à l'état hydraté. Le taux de gonflement est déterminé d'après la relation suivante :

$$G = \frac{(m_g - m_s)}{m_s} * 100$$

IX APPAREILLAGE UTILISE

IX-1 Résonance magnétique nucléaire

Deux spectromètres ont été utilisés pour l'analyse RMN des produits :

- le spectromètre BRUKER AVANCE200. La fréquence d'analyse est de 200.13 MHz pour le proton et de 50.03 MHz pour le carbone.
- le spectromètre BRUKER AVANCE400. La fréquence d'analyse est de 400.13 MHz pour le proton et de 100.03 MHz pour le carbone.

Les solvants employés sont le diméthylsulfoxyde (DMSO) deutéré ou le chloroforme deutéré, et la référence interne utilisée est le tétraméthylsilane (TMS).

IX-2 Chromatographie d'exclusion stérique

L'appareil employé pour la détermination des masses molaires des macromolécules par CES est un HPLC Waters (pompe W510, réfractomètre différentiel W410, deux colonnes PIEL Mixed-D en série à 70°C), étalon de polystyrène.

IX-3 Analyse thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées à l'aide d'un appareil 2950 TGA de TA instruments. Nous avons appliqué une montée en température de 10°C/min sous hélium (40 mL/min à la pesée et 60 mL/min dans le four) sur une gamme allant de l'ambiante à 300°C.

IX-4 Analyse calorimétrique à balayage différentiel

L'appareil utilisé pour l'analyse calorimétrique des macromolécules est une DSC 822° de Mettler Toldo. Nous avons appliqué une montée en température de 5°C/min sous argon (80 mL/min) dans un intervalle allant de 20 à 300°C. Cette technique d'analyse permet de mettre en évidence les phénomènes de fusion, de cristallisation mais aussi de transition vitreuse des polymères.

IX-5 Analyse thermomécanique

Cette technique s'applique généralement aux films polymères et permet également de mettre en évidence les phénomènes thermiques. L'appareil utilisé est un TMA Q400 de TA instruments. La montée en température appliquée est de 5°C/min sous azote (100 mL/min) sur une gamme allant de l'ambiante à 350°C.

IX-6 Chromatographie phase vapeur couplée avec un spectromètre de masse

Nous avons utilisé un appareil CPV HP 5890 series II couplé avec un détecteur IR HP 5965B et un spectromètre de masse HP 5971A. Nous avons appliqué une montée en température de 10°C/min dans un intervalle allant de 150 à 300°C.